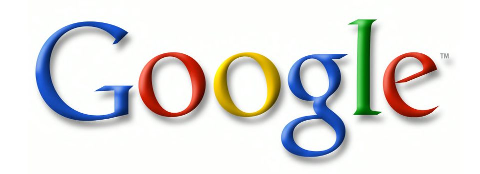
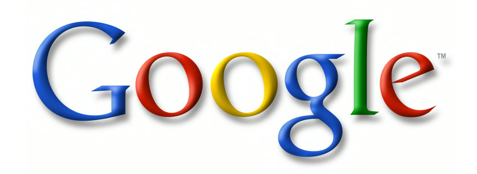
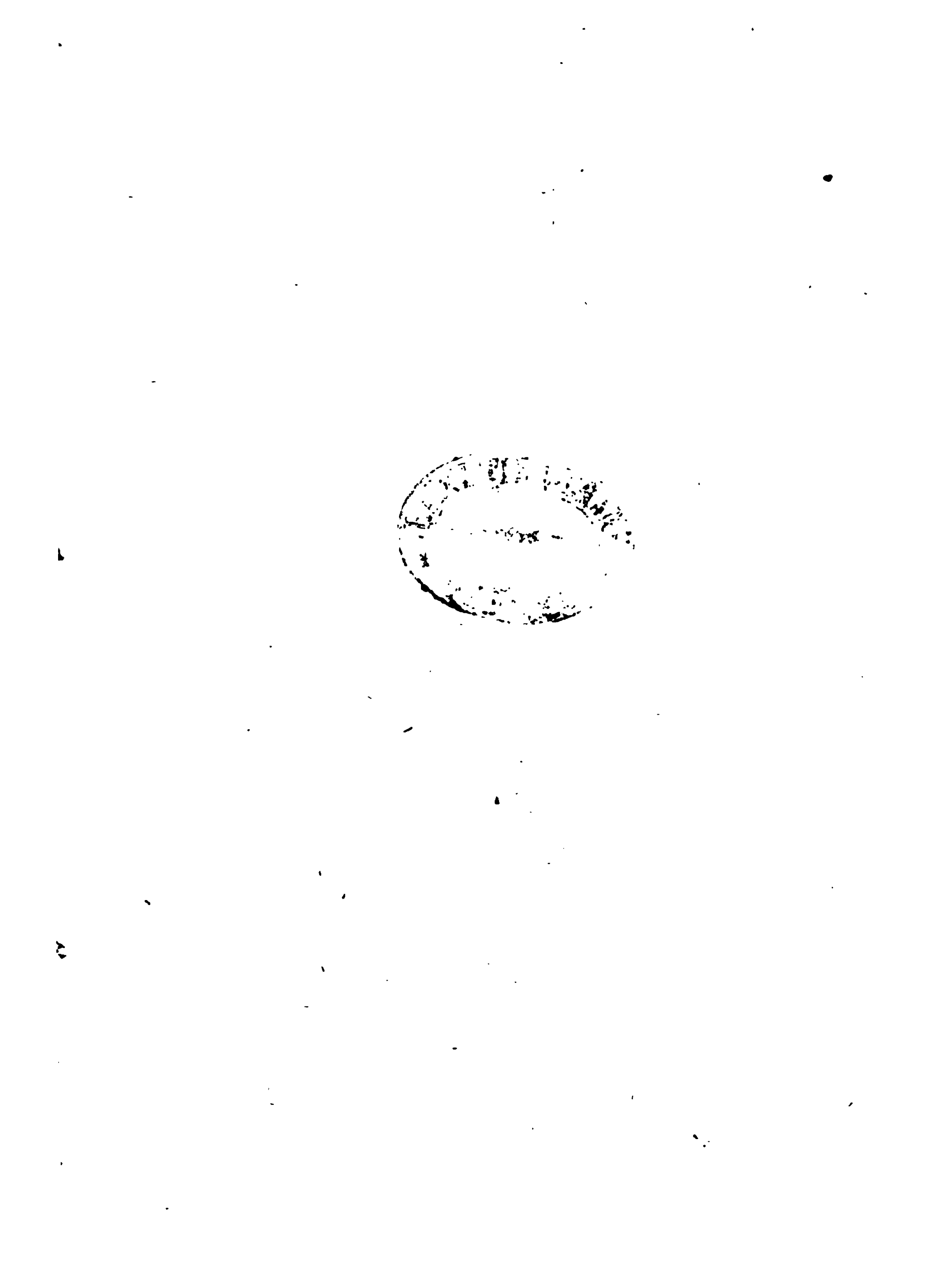
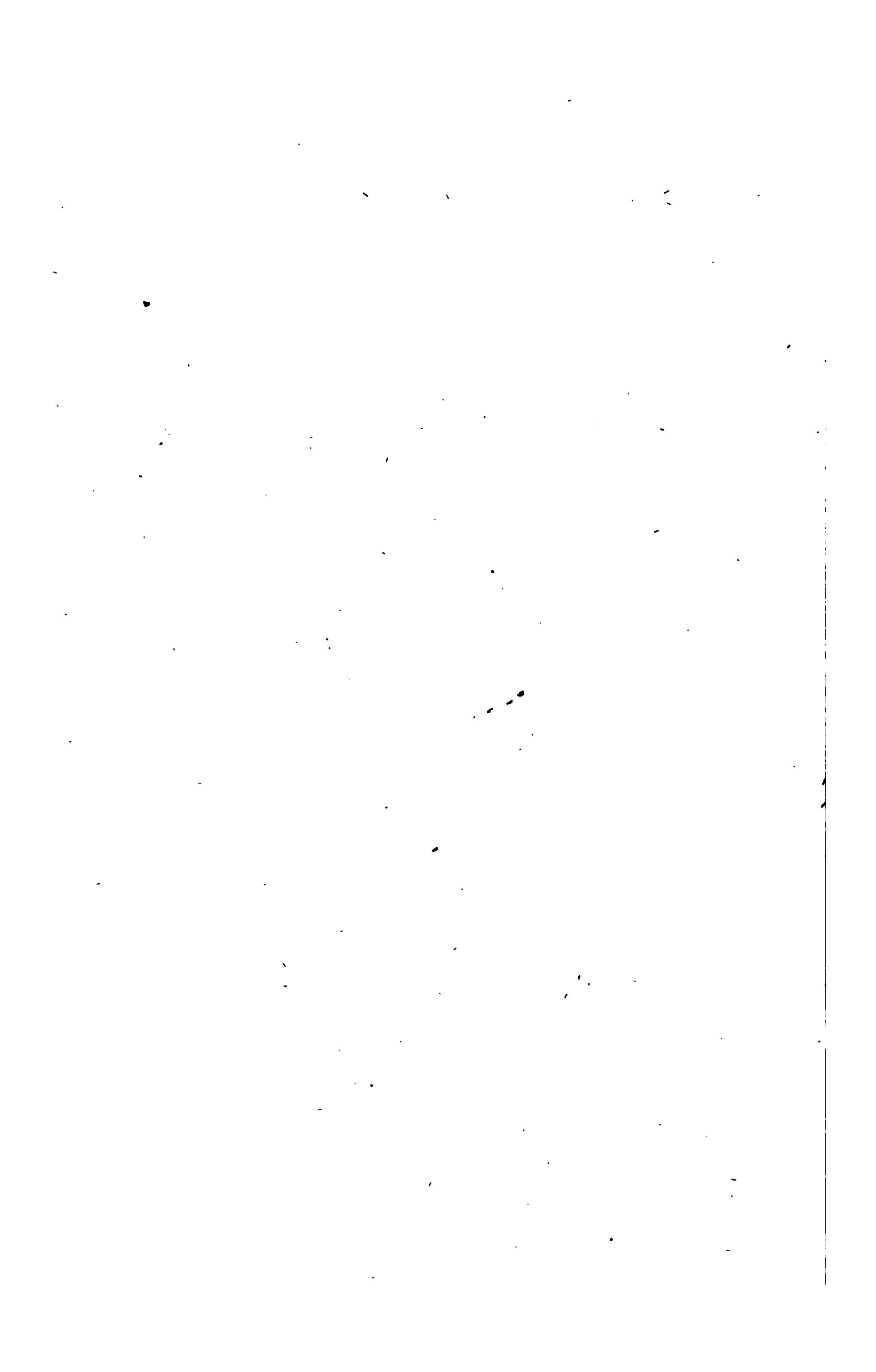










Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 31. März 1841.

Einundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1842.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Unorganische Chemie.

Allgemeine physikalisch-chemische Verhältnisse.

Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper sind verschiedene Versuche angestellt worden, zur Prüfung der von Dulong aufgestellten Ansicht, dass die einfachen Körper bei gleichen Atomgewichten gleiche specifische Wärme haben.

Specifische Wärme der Körper und ihr Verhältniss zum Atomgewicht.

Regnault[1]) hat darüber eine ausführliche Arbeit mitgetheilt. Er verwirft das von Dulong und Petit angewandte Princip für die Bestimmung der specifischen Wärme, welches darin besteht, dass man die Zeit vergleicht, welche unter übrigens gleichen Umständen erforderlich ist, die Temperatur der Körper im luftleeren Raume um dieselbe Anzahl von Graden zu erniedrigen. Regnault hat auf verschiedene Umstände aufmerksam gemacht, die dabei einen nachtheiligen, nicht berechenbaren Einfluss ausüben, und von denen die folgenden die hauptsächlichsten sind: 1) Dass das ungleiche Vermögen der Körper, die Wärme vom Centrum zur Oberfläche zu leiten, einen Einfluss darauf ausüben muss, und 2) dass die Feuchtigkeit, welche sich aus der Luft in den Kienruss,

[1]) Annal. de Ch. et de Phys. LXXVIII, pag. 3.

womit die innere Seite des Recipienten, worin der Versuch gemacht wird, überzogen ist, bei seiner Abkühlung vor dem Auspumpen der Luft, niederschlägt und welche sich bei dem darauf geschehenden Auspumpen nicht vollkommen wieder wegnehmen lässt, durch ihre Gegenwart auf die Abkühlungszeit influirt.

Regnault hat seine Versuche so angestellt, dass er den erwärmten Körper in eine bestimmte Quantität Wasser von bestimmter Temperatur, welche ein Paar Grad niedriger war als die der umgebenden Atmosphäre, einsenkte und die Temperatur ausmittelte, bis zu welcher diese Quantität Wasser durch ein bestimmtes Gewicht von jedem verschiedenen Körper erwärmt wurde, wenn er darin erkaltete von + 98° oder + 99° bis zu der Temperatur, die das Wasser durch ihn bekommt. Es kann hier nicht beschrieben werden, wie dieses bewerkstelligt wurde, in welcher Beziehung ich auf die Abhandlung verweisen muss; jedenfalls scheint er sehr auf die Umstände aufmerksam gewesen zu sein, die auf das Resultat einwirken konnten, und die er entweder zu vermeiden oder deren Werth er so zu bestimmen suchte, dass dieser in Berechnung gezogen werden konnte. Bei einigen Versuchen hat er sich des Terpenthinöls, anstatt des Wassers, bedient. Die specifische Wärme des Terpenthinöls hatte er vorher als Mittelzahl von fünf Versuchen zu 0,42593 bestimmt. Als er sich derselben Methode auch zur Bestimmung der specifischen Wärme des Wassers bediente, erhielt er bei zwei Versuchen 1,00709 und 1,00890. Diese grössere specifische Wärme als 1,000 rührt von der ungleichen specifischen Wärme

bei ungleichen Temperaturen her, ein Umstand, der gewiss auch bei allen übrigen untersuchten Körpern stattfindet, der aber auch zeigt, auf wie entfernte Zahlen der dadurch veranlasste Fehler fällt, besonders da die specifische Wärme dieser Körper stets geringer wie die des Wassers ist.

Die Bemerkung kann gemacht werden, dass er bei allem Streben, die Versuche mit möglichster Genauigkeit durchzuführen, indem er sie mit ein und demselben Körper mehrere Male wiederholte, und darauf viele Zeit und nicht so unbedeutende Kosten verwandte, doch nicht eine solche Aufmerksamkeit auf die Reinheit der von ihm gewogenen, einfachen Körper gerichtet zu haben scheint, dass er es für nothwendig gehalten hätte, sie selbst im Zustande der möglich grössten chemischen Reinheit darzustellen. Er hat die meisten so angewandt, wie sie vorkommen. In Betreff des Kupfers z. B. führt er an, dass es bei der chemischen Analyse nur Spuren von fremden Stoffen zu erkennen gegeben habe, ohne zu bemerken, welche diese waren. Das Eisen war ein weicher Draht, der keinen bemerkbaren Rückstand (résidu sensible) bei der Auflösung in Salzsäure zurückliess. Das Zinn war Banca-Zinn; das Cadmium enthielt nicht mehr als 1 Procent fremder Stoffe; Wismuth und Antimon wurden einige Male mit ein wenig Salpeter umgeschmolzen; das Gold enthielt 0,001 fremde Stoffe; vom Iridium wird bemerkt, dass es sehr unrein war und nur 13,176 specifisches Gewicht besass; die Kohle war Holzkohle, in Pulvergestalt gewaschen mit Salzsäure, aber nicht mit Fluorwasserstoffsäure, und darauf vermischt mit Zuckerpulver

und aufs Neue verkohlt, u. s. w. So vorbereitet mögen sie für Erkennungsproben hinreichen, aber gewiss müssen Versuche dieser Art mit Körpern angestellt werden, die so rein sind, wie sie nach dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft dargestellt werden können. Einige der von ihm untersuchten Körper konnten nicht absolut rein erhalten werden, z. B. Mangan. Molybdän, Wolfram und Uran wurden zunächst durch Wasserstoffgas unvollkommen reducirt und dann mit Kohle der Gebläsehitze ausgesetzt. Es dürfte zwar sehr schwierig sein, bei der Bestimmung der specifischen Wärme jemals völlig genaue Zahlen zu erhalten, aber es wird dies unmöglich, wenn man nicht alles Mögliche versucht, für die Versuche völlig reine Körper anwenden zu können.

Wir kommen nun wieder auf die Zahlenresultate zurück, nachdem ich zuvor noch einige, von A. de la Rive und F. Marcet [1] in derselben Beziehung angestellte Versuche angeführt habe. Diese wandten bei ihren Versuchen dasselbe Princip wie Dulong und Petit an, bestehend in der Bestimmung der Abkühlungszeit von + 15° bis auf + 5° im luftleeren Raum, aber sie nahmen anstatt des polirten Cylinders von Silber, dessen sich Dulong und Petit bedienten, eine polirte Kugel von Gold. Der eine der Umstände, welche von Regnault gegen diese Methode angeführt werden, nämlich das Niederschlagen von Feuchtigkeit auf die mit Kohle bedeckte Innenseite des Reservoirs, worin der Versuch geschieht, wurde dadurch vermieden, dass das Reservoir beim Aus-

[1] A. a. O. LXXV, p. 113.

pumpen in der Temperatur der äusseren Luft erhalten, und erst dann luftleer in das Eisbad, worin die Beobachtung geschah, eingesenkt wurde. Dass aber auch der andere Umstand, nämlich das bedeutend ungleiche Leitungsvermögen für die Wärme, einen Einfluss ausüben müsse, sieht man leicht ein, wenn man in der folgenden Tabelle die für Schwefel und Kohle, welche beide schlechte Wärmeleiter sind, nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate vergleicht, indem die Dulong'sche Methode dafür immer einen geringeren Ausschlag gegeben hat.

Folgende Tabelle zeigt die Zahlenresultate, welche bei den, zur Bestimmung der specifischen Wärme verschiedener einfacher Körper sowohl von Regnault als auch von de la Rive und Marcet angestellten Versuchen erhalten worden sind, daneben die Atomgewichte derselben Körper, und in der letzten Columne das Product, welches durch Multiplicirung des Atomgewichts mit der specifischen Wärme erhalten wird. Wegen des abweichenden Resultats, welches dieses Product sonst ausweisen würde, glaubt Regnault, dass das angenommene Atomgewicht von 4 dieser Körper verändert werden müsse.

Namen der Körper	Specifische Wärme			Gewöhnliches Atomgewicht	Verändertes Atomgewicht von Regnault	Atomgewicht multiplicirt mit der specifischen Wärme
	Regnault	Dulong	De la Rive und Marcet			
Schwefel .	0,20259	0,1880	—	201,17	—	40,754
Phosphor .	0,1887	0,385	—	196,14	—	37,024
Kohle . . .	0,2411	0,250	0,165	76,44	152,88	36,873
Diamant .	—	—	0,1192	—	—	—
Brom . . .	—	—	0,135	—	—	—
Jod	0,05412	0,089	—	789,75	—	42,703
Selen . . .	0,08370	—	0,0834	494,58	—	41,403
Arsenik . .	0,08140	0,081	—	470,04	—	38,261
Wolfram .	0,03636	0,035	—	1183,00	—	43,002
Molybdän .	0,07218	0,0659	—	589,52	—	43,163
Tellur . . .	0,05155	0,0912	—	801,76	—	41,549
Antimon. .	0,05077	0,0507	—	806,45	—	40,944
Gold . . .	0,03244	0,0298	—	1243,00	—	40,328
Platin . . .	0,03243	0,0314	—	1233,50	—	39,993
Iridium . .	0,03683	—	—	1233,50	—	45,428
Palladium .	0,05927	—	—	665,90	—	39,468
Silber . . .	0,05701	0,0557	—	1351,60	675,8	38,527
Quecksilber	0,03332	0,0318	—	1265,82	—	42,129
Wismuth .	0,03084	0,0288	—	886,92	1330,4	41,028
Uran . . .	0,06190	—	—	2711,36	677,84	41,960
Kupfer . .	0,09515	0,0949	0,095	395,70	—	37,849
Blei	0,03140	0,0293	—	1294,50	—	40,647
Zinn . . .	0,05623	0,0514	0,0514	735,29	—	41,345
Zink . . .	0,09555	0,0927	—	403,23	—	38,526
Cadmium .	0,05669	0,0576	—	696,77	—	39,502
Nickel. . .	0,10863	0,1035	—	369,68	—	40,160
Kobalt . .	0,10696	0,1498	0,1172	368,99	—	39,468
Eisen . . .	0,11379	0,1100	—	339,21	—	38,297
Mangan . .	0,14411	—	—	345,89	—	40,848

Bei Betrachtung dieser Tabelle zeigt es sich, dass Atomgewicht und specifische Wärme in einem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen, so dass das Atomgewicht, multiplicirt mit der Zahl, welche die specifische Wärme ausdrückt, wenn nicht dieselbe Summe, doch wenigstens Approximation zu derselben Zahl giebt,

welche 40 sehr nahe zu liegen scheint, so dass man daraus wohl den Schluss ziehen kann, dass, wenn beide Zahlen vollkommen richtig bekannt wären, das Product von allen ein und dieselbe Zahl sein würde. Wenn man es auch als entschieden betrachten kann, dass keine der Zahlen, mit denen wir die Atomgewichte der Körper ausdrücken, anders als nur zufällig völlig richtig sein kann, so haben wir doch allen Grund zu vermuthen, dass diese Zahlen den absolut richtigen Zahlen viel näher kommen, wie die, mit denen die specifische Wärme ausgedrückt wird. Das Atomgewicht ist eine unveränderliche Quantität, die Fehler in den Zahlen, mit denen sie ausgedrückt wird, rühren nur von der Unmöglichkeit her, die Versuche ohne Beobachtungsfehler anzustellen. Die specifische Wärme dagegen ist eine veränderliche Quantität, veränderlich sowohl nach der Temperatur als auch nach der Aggregationsform. Regnault fand, dass geschmiedetes Kupfer eine specifische Wärme von 0,09332 bis 0,09360 hat, die aber durch Ausglühen zu 0,09515 wieder zurückgeht. Es bleibt also immer noch die Frage zu beantworten übrig, in welcher Temperatur und in welchem Zustande bei den festen Körpern die durch Versuche gefundene specifische Wärme die richtige Quantität derselben ist. Diese Ursache veranlasst ohne allen Zweifel die hauptsächlichsten Verschiedenheiten, welche sich unter den Zahlen der letzten Columne in der Tabelle herausgestellt haben. Man sieht dies deutlich beim Quecksilber, dessen geschmolzener Zustand einen grösseren Gehalt an specifischer Wärme verursacht hat.

In Betreff der vier Körper, deren Atomgewichte von Regnault verändert angegeben worden sind, nämlich Kohlenstoff, Silber, Wismuth und Uran, so verdient das Verhalten mit diesen in genauere Betrachtung gezogen zu werden, wobei gleichzeitig zu bemerken ist, dass die gefundenen Abweichungen alle eine solche Beschaffenheit haben, dass sie Multipla oder Submultipla von den Zahlen sind, welche in der vorhin erwähnten Ansicht vorausgesetzt werden.

1. *Kohlenstoff.* Das Atomgewicht des Kohlenstoffs hat man, wie in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden ist, verschieden betrachtet. Nimmt man mit Dumas an, dass die Kohlensäure aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, so wird das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur halb so gross, als wir es bis jetzt berechnet haben, und man erhält ein Resultat, welches nicht $1/4$ von 40 giebt; mit dem gewöhnlichen Atomgewicht wird das Product aus der specifischen Wärme = 18,429. Regnault glaubte also das Atomgewicht verdoppeln zu müssen, woraus denn wiederum folgt, dass Kohlenoxyd, Oxalsäure und Kohlensäure aus 1 Atom Kohlenstoff, verbunden mit 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff bestehen würden. Diese Progression ist sehr einfach, sie hat aber das gegen sich, dass die Verbindung von 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff gänzlich fehlen würde, und dass mehrere Analysen von organischen Stoffen nach dem gewöhnlichen Atomgewicht eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen angeben, z. B. 3, 5, 7; diese ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen kommt in der That nicht oft vor, aber

sie kommt vor in Fällen, wo sie nicht als Beobachtungsfehler angesehen werden kann, wie z. B. in der Krokonsäure, die aus C^5O^4 besteht. Wollte man das Atomgewicht verdoppeln zu $C^{10}O^8$ und annehmen, dass die Säure zu ihrer Sättigung 2 Atome Basis bedürfe, so würde dies so viel heissen, als den Beweis für die Richtigkeit der Ansicht in einem Umstande suchen, der offenbar dagegen spricht.

Das Verhalten ist also eine Ausnahme von dem gewöhnlichen. Aber auf welcher Seite liegt diese Ausnahme? Wir haben gesehen, dass die Atomgewichte absolute, unveränderliche Quantitäten sind, während dagegen die Wärme-Quantitäten grösseren oder geringeren, von dem Zustande des untersuchten Körpers abhängigen Variationen unterworfen sind. Dass die Kohle sehr grossen Abweichungen in der specifischen Wärme unterworfen sein müsse, zeigt sich ausserdem aus der Bestimmung der specifischen Wärme des Diamants von De la Rive und Marcet, welche fast die Hälfte von der gegeben hat, die Regnault für die Holzkohle fand, und welche erfordern würde, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs 4 Mal höher, als das bis jetzt angenommene gesetzt würde, um mit den meisten der übrigen Körper übereinstimmend zu werden. Hier ist also offenbar eine Ausnahme, die auf die Seite der specifischen Wärme fällt.

2. *Silber*. Regnault, gleichwie vor ihm Dulong, glaubt, dass die specifische Wärme des Silbers darlege, dass das, was wir bisher für 1 Atom von diesem Metall gehalten haben, von 2 Atomen ausgemacht werde, und dass folglich

das Atomgewicht des Silbers nur halb so gross sei, als es bis jetzt angenommen worden ist. Diese Ansicht hat eine Stütze erhalten durch Rose's Beobachtung, dass Schwefelkupfer, $Cu^2 S$, in mehreren Mineralien durch Schwefelsilber ersetzt wird, ohne eine Veränderung der Form zu veranlassen, woraus also folgt, dass beide isomorph sind und als aus einer gleichen Anzahl von einfachen Atomen zusammengesetzt betrachtet werden müssen, d. h. dass das Schwefelsilber $= Ag^2 S$ sein müsse, was vollkommen mit der hier beobachteten specifischen Wärme übereinstimmt. Diese vereinigten Umstände sind von grosser Wichtigkeit, aber sie können doch nicht als entscheidend betrachtet werden. Die Frage muss meiner Ansicht nach noch sub Judice gelassen werden. Man hat noch kein Schwefelsilber, so wie es für sich vorkommt, gefunden, welches die Form von $Cu^2 S$ besitzt, und man findet bei verschiedenen Mineralien, dass gewisse Körper sich einander ersetzen, ohne dass die Form wesentlich verändert wird und ohne dass der ersetzende Körper derselben Klasse von isomorphen Körpern angehört, wie z. B. die feuerfesten Alkalien sich zuweilen einander ersetzen, oder die Kalkerde; aber Kali und Natron sind weder unter sich, noch mit Kalkerde isomorph. Die Lehre vom Isomorphismus ist noch nicht so bis in ihre äussersten Einzelheiten entwickelt, dass diese Umstände entscheidende Beweise abgeben können. Wir haben ausserdem im vorhergehenden Jahresberichte, S. 85, ein Silberoxydul kennen gelernt, welches halb so viel Sauerstoff enthält wie das Oxyd; wenn demgemäss das Oxyd $Ag^2 O$ wäre, so würde das

Oxydul = Ag + O sein. Eine so zusammengesetzte Salzbasis ist bis jetzt nicht bekannt, sie würde eine höchst ungewöhnliche Ausnahme von dem Atomverhältnisse sein. Ausserdem ist das Silberoxyd eine starke Salzbasis, die sich im geringen Grade im Wasser löst und die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellt; es würde ebenfalls eine Ausnahme von gewöhnlichen Verhältnissen sein, wenn eine solche aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff bestehen würde. Da es Ausnahmen in dem Verhalten der Wärme giebt, so wäre es vielleicht nicht so unwahrscheinlich zu vermuthen, dass eine solche auch hier stattfinden könne.

3. *Wismuth.* Was dieses Metall anbetrifft, so gab es zu der Zeit, wo dessen Atomgewicht von Lagerhjelm bestimmt wurde, keine andere Verbindung desselben mit Sauerstoff, als das gewöhnliche Oxyd. Vorläufig wurde dieses danach als aus 1 Atom von jedem Elemente zusammengesetzt betrachtet. Als aber hernach von Dulong und Petit die specifische Wärme dieses Metalls bestimmt, und mit der Ansicht übereinstimmend gefunden worden war, dass das Oxyd aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehe, in welchem Fall es eine dem Antimonoxyd, mit dem es auch viele Aehnlichkeit besitzt, entsprechende Zusammensetzung hat, so wurde diese Thatsache als ein Grund betrachtet, das Atomgewicht des Wismuths danach zu berechnen, wobei es gerade das wurde, was Regnault nun angeführt hat. Darauf entdeckte A. Stromeyer einen höheren Oxydationsgrad des Wismuths (Jahresb. 1834, S. 110), bestehend aus 85,507 Wismuth und 14,493

Sauerstoff, was $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff ist, als in dem Oxyde mit dem Metall verbunden ist. Wenn diese Analyse richtig ist, so muss das Oxyd aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff, und das Superoxyd aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, und da wir Veranlassung haben, die Verbindungs-Verhältnisse als sicherere Führer bei der Beurtheilung der Atomgewichte zu betrachten, als die Quantität der specifischen Wärme, so kehrt das Atomgewicht des Wismuths zu der zuerst angenommenen Grösse zurück.

Seitdem hat kein anderer Chemiker dieses neue Oxyd untersucht, man hat selbst die Existenz desselben bezweifeln oder wenigstens behaupten wollen, dass es nicht nach der angegebenen Bereitungsmethode erhalten werde. Es ist klar, dass für die Bestimmung des Atomgewichts vom Wismuth die Analyse desselben sehr wichtig ist. Ist bei dieser Analyse ein Fehler begangen und besteht das Superoxyd aus 86,93 Metall und 13,07 Sauerstoff, so ist das Wismuthoxyd $= \ddot{\bar{\mathrm{Bi}}}$ und das Superoxyd $= \ddot{\mathrm{Bi}}$. Bekanntlich hat dieses Metall ein Oxydul, welches aber bis jetzt weder in reinem Zustande dargestellt worden, noch in Betreff seiner Zusammensetzung bekannt geworden ist. Ist dieses $= \dot{\mathrm{Bi}}$, so hätten wir dieselbe Oxydationsreihe, wie für Kobalt, Eisen und Mangan, und das Resultat der Berechnung nach der specifischen Wärme wäre dann übereinstimmend mit der Verbindungsreihe. Sind aber diese drei Oxyde $= \bar{\mathrm{Bi}}$, $\dot{\mathrm{Bi}}$ und $\ddot{\bar{\mathrm{Bi}}}$, was eine eben so wahrscheinliche Verbindungsreihe ist, so

führt die Berechnung nach der specif. Wärme zu einem unrichtigen Resultat. Es ist also kein Grund vorhanden, das Atomgewicht des Wismuths eher festzustellen, als bis es durch Versuche entschieden worden ist, welcher Verbindungsreihe das Wismuth folgt.

4. Uran. Die specifische Wärme dieses Metalls in dem Zustande, worin Regnault dasselbe erhielt, hat ihn veranlasst, das Atomgewicht des Urans auf $1/4$ von dem, was vorher dafür angenommen war, herabzusetzen. Daraus würde folgen, dass das Uranoxydul $= U^4 O$ und das gelbe Oxyd $= U^8 O^3$ wäre. Es mag nun dem Urtheil eines Jeden überlassen bleiben zu bestimmen, was am wahrscheinlichsten ist, ob entweder die Bestimmung der specif. Wärme weniger richtig sei, oder ob die Ausnahme von gewöhnlichen Verhältnissen auf der Seite der specif. Wärme oder auf der der Atom-Verhältnisse liege. Ich für meinen Theil kann die hier angeführte Atom-Zusammensetzung der Uranoxyde nicht annehmbar finden.

Die von Regnault mitgetheilten Versuche sind der Anfang zu einer Reihe von Versuchen auch über die specif. Wärme zusammengesetzter Körper. Die von De la Rive und Marcet sind ebenfalls nur ein Anfang zu einer grösseren Untersuchung in derselben Beziehung. Es ist immer zu hoffen, dass die Schwierigkeiten, welche sich anfänglich bei einer solchen Untersuchung darbieten, und welche noch so räthselhaft zu sein scheinen, bei einer ausgedehnteren Untersuchung den Schlüssel zu dem Räthsel liefern.

Sowohl Regnault, als auch De la Rive und Marcet haben einige Resultate über die

specifische Wärme zusammengesetzter Körper mitgetheilt, deren Zahlenresultate ich hier anführen will.

Namen der Körper.	De la Rive u. Marcet.	Regnault.
Kohlehaltiges, ungeschmolzenes Nickel		0,11192
Kohlehaltiges im Kohlentiegel geschmolzenes Nickel		0,11631
Kohlehaltiges, im Kohlentiegel geschmolzenes Kobalt		0,11712
Gussstahl (Hensmann's)		0,11848
Umgeschmolzenes Gusseisen		0,12728
Weisses Gusseisen		0,12983
Schwefelmolybdän	0,1097	
Schwefelantimon	0,1286	
Schwefelquecksilber	0,0597	
Schwefeleisen	0,1396	
Glasige arsenige Säure	0,1309	
Weisse arsenige Säure	0,1320	
Schwefelkohlenstoff	0,329	
Schwefelsäure	0,349	
Aether	0,550	
Naphta	0,493	
Baumöl	0,405	
Terpenthinöl	0,488	0,42598
Alkohol	0,632	
Faraday's flüssiges CH^2	0,475	

In dieser Tabelle ist es bemerkenswerth, dass die beiden isomerischen Modificationen der arsenigen Säure eine verschiedene specifische Wärme haben. Ungeachtet der Unterschied nicht sehr gross ist, so bemerken doch De la Rive und Marcet, dass sie ihn constant und grösser gefunden hätten, als dass er ein Beobachtungsfehler sein könnte.

Ausserdem führen sie zwei Versuche über die specifische Wärme von Gasen an. Die Versuche wurden so angestellt, dass man die erwärmten

Gase durch ein spiralförmiges Rohr, welches mit Wasser von der Temperatur der Atmosphäre umgeben war, leitete und die Erhöhung der Temperatur in dem Wasser bei der Abkühlung der Gase bis zu der Temperatur des Wassers bestimmte. Diese Gase waren ölbildendes Gas und Kohlensäuregas, das erstere hatte 1,5303 und das letztere 1,222 specifische Wärme, was nahe mit Dulong's Versuchen (Jahresb. 1831, S. 46) übereinstimmt.

Im Uebrigen bemerken sie, als vorläufige Resultate ihrer Versuche, dass die Aequivalente der einfachen Körper gleiche specifische Wärme haben, dass aber der Kohlenstoff davon abweiche durch einen zu geringen Gehalt an specifischer Wärme, dass die einfachen Gase und einige zusammengesetzte Gase eine gleiche specifische Wärme besitzen, dass aber einige zusammengesetzte Gase davon abweichen, und dass das Gesetz, welches für diese die Quantität von specifischer Wärme bestimmt, noch unbekannt sei, dass aber dessen Erforschung der Gegenstand fortgesetzter Versuche werden solle.

Specifische Volume.

Kopp [1]) hat seine Untersuchungen über specifische oder Atom-Volume, von denen ich im vorigen Jahresberichte, S. 24, seine ersten Resultate anführte, weiter ausgedehnt. Dieser wichtige Gegenstand befindet sich noch so in seinem Anfange, dass ich die speciellen Resultate davon, welche sich auf eine grosse Anzahl von Verbindungen erstrecken, nicht mittheilen kann. Aus den Berechnungen stellen sich überall grosse Approxi-

[1]) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXVI, p. 1.

mationen heraus, aber doch mit Abweichungen, welche wohl oft auf den fehlerhaft angegebenen specifischen Gewichten beruhen, die gewöhnlich von der Anwendung von weniger reinen gewogenen Körpern herrühren, aber wo es auch nicht möglich ist zu bestimmen, ob die approximativen Volumen in der Wirklichkeit dieselben sind, oder ob ein Unterschied stattfindet. Kopp hält es für wahrscheinlich, dass ein solcher Unterschied wirklich stattfindet und dass er zu den Winkelverschiedenheiten beitrage, die bei Krystallen isomorpher Körper gefunden werden. Die Isomorphie entsteht nach diesen Speculationen bei einer gleichen Verbindungsart dadurch, dass die kleinsten Theile der isomorphen Körper sowohl eine gleiche Form als auch eine gleiche oder fast gleiche Grösse, d. h. ein gleiches Atomvolum haben, und bei diesen verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte. Vergleicht man die Beobachtungen, welche über die Winkelunterschiede verschiedener isomorpher Carbonate gemacht worden sind, so zeigen sich die Polarkanten-Winkel zwischen 107°40′ und 105°5′ variirend, ein Winkelunterschied, der vortrefflich mit den berechneten Unterschieden in den Atomvolumen übereinstimmt, so dass der Polarkantenwinkel am grössten ist wo das Atomvolum am kleinsten ist, auch ist die Progression zwischen den äussersten Gliedern, nämlich Zinkspath und Kalkspath, damit übereinstimmend. Hieraus scheint es also klar zu werden, dass die Atomvolumen isomorpher Körper in der Grösse einander nahe kommen, aber nicht völlig gleich gross sind. Daraus ergiebt sich ferner der Grund von Mitscherlich's merkwürdi-

ger Entdeckung, dass sich die Polarkantenwinkel durch die Temperatur verändern, indem sich durch diese die Atomvolumen zusammengesetzter Körper ausdehnen. Kopp berechnet den Winkelunterschied für 100° auf 13 Minuten, während Mitscherlich für denselben Fall $8\frac{1}{2}$ Minute gefunden hat, beide gerichtet nach derselben Seite.

Dabei erklärt sich das Verhalten von mehreren Körpern, dass ihre Verbindungen mit denselben Körpern isomorph sein und gleiche oder fast gleiche Atomvolumen haben können, obgleich sie unter sich selbst ungleiche Atomvolumen haben. Er bemerkt auch, dass Silber, dessen Atomvolum, so lange es sich in Metallform befindet, mit dem Atomgewicht, welches, wie wir oben gesehen haben, aus der specifischen Wärme folgt, übereinstimmt, in seinen Verbindungen das Atomvolum, berechnet nach dem gewöhnlichen Atomgewicht, mit den übrigen Körpern völlig harmonirend giebt. Hierin scheint also offenbar eine Andeutung für die Ursache der wenigen Ausnahmen zu liegen, welche sich bei der Vergleichung der Atomgewichte und specif. Wärme herausgestellt haben. Kopp schliesst die Darstellung dieser Betrachtungen mit folgenden Worten:

„Ich habe hier die ersten Ergebnisse einer Betrachtungsweise mitgetheilt, welche, weiter fortgesetzt, der Chemie sicher nicht ohne Nutzen ist. Das specifische Gewicht, diese bisher bei festen oder flüssigen Körpern für das eigentliche Wesen derselben so gleichgültige, höchstens als empirisches Kennzeichen der Reinheit nützliche Eigenschaft erhält nun wenigstens eine bestimmte Bedeutung, und ich glaube, dass die Kenntniss der Dichtigkeit eines Körpers und seiner Zusam-

mensetzung, seines Atomgewichts, hinreicht, einen Schluss auf seine Krystallform zu ziehen. Der Zusammenhang des specifischen Gewichts mit dem Isomorphismus kann vielleicht dazu dienen, dieser Lehre bestimmte Principien noch hinzuzufügen, und dem Missbrauche derselben entgegenzutreten, den Isomorphismus je eines beliebigen Paars Körper durch die verwegensten Kettenschlüsse beweisen zu wollen. Sehr wenig ist nur im Vorstehenden gelöst, im Vergleich mit der Menge von Fragen, welche alle noch in mehr oder weniger naher Beziehung zu den darin verhandelten Gegenständen stehen, aber ich glaube nicht, dass bei einer ersten Arbeit über ein solches Thema dieses nur in irgend einer Richtung leicht erschöpft werden könne.

Verhältniss zwischen specifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung.

Ammermüller [1]) hat eine Untersuchung über das Verhältniss zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht mitgetheilt, die mit der vorhergehenden in nahem Zusammenhange steht. Die Resultate, zu welchen er gekommen ist, können im Folgenden ausgedrückt werden: Vergleicht man die specifischen Gewichte von Kupferoxydul und Kupferoxyd, von Zinnoxydul, und Zinnoxyd, von Bleioxyd und Bleisuperoxyd, von Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, von Molybdänoxyd und Molybdänsäure, von Wolframoxyd und Wolframsäure, von Antimonoxyd und antimoniger Säure, von flüssiger schwefliger Säure und wasserfreier Schwefelsäure, von den beiden Schwefelungsstufen des Platins, und von Kohlenchlorid und Kohlensuperchlorür, so ergiebt sich, dass das

[1]) Poggend. Annal. XXXXIV, p. 341.

specifische Gewicht der höheren Verbindung das der niedrigeren Verbindung um eine Quantität übersteigt, die dem folgenden Gesetz entspricht:

Wenn ein Körper *R* sich in mehreren Verhältnissen mit einem anderen Körper *O* auf eine solche Weise verbindet, dass die Anzahl von Atomen des Körpers *R* unverändert bleibt, während die Atomen-Anzahl des Körpers *O* abwechselt, so befindet sich in den verschiedenen Verbindungsgraden immer dieselbe Menge von wägbaren Theilen des Körpers *R auf ein gleiches Volum der Verbindung*, während die Menge des Körpers *O* abwechselt, oder mit anderen Worten, die Dichtigkeit in den wägbaren Theilen des Körpers *O* verändert sich im directen Verhältniss zu der Anzahl von Atomen des Körpers *O* in dem zusammengesetzten Atom. Ist aber auch die Anzahl von Atomen des Körpers *R* veränderlich, so verhält sich die Dichtigkeit des Körpers *R* in den einzelnen Verbindungsgraden proportional zu der Anzahl seiner Atome in der Verbindung.

Dieses Gesetz ist jedoch kein absolutes, denn vergleicht man die specifischen Gewichte anderer Verbindungen, z. B. das specifische Gewicht von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd, von Schwefelzinn und Zinnsulfid, von Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid, von Schwefelchlorür und Schwefelchlorid, von Schwefelarsenik und arsenigem Sulfid, von Manganoxydul und Manganoxyd, so zeigt sich die oben angeführte Regel in so fern verändert, dass die Dichtigkeit des in der Anzahl von Atomen veränderlichen Elements entweder grösser oder geringer ist, als im directen Verhältniss zu der Anzahl von Atomen. Aber auch

für diesen Fall hat Ammermüller ein mathematisches Gesetz aufzufinden gesucht, und er stellt für die beiden Fälle, welche in den beiden eben angeführten Reihen von Beispielen statt finden folgende Gesetze auf:

Für die erste Reihe. Verbinden sich zwei Körper in multiplen Verhältnissen und bleibt sich in diesen die Condensation gleich, so steht *innerhalb eines gleichen Raumes* die Quantität von wägbaren Theilen, d. h. die Dichtigkeit, welche ein jeder von diesen Körpern in der Verbindung hat, im directen Verhältniss zu der Anzahl von Atomen desselben in dem zusammengesetzten Atom.

Für die letztere Reihe. Bleibt sich dagegen die Condensation in den verschiedenen Verbindungsgraden nicht gleich, sondern ist sie verschieden, so geschieht dieses immer in der Art, dass die Ab- oder Zunahme der Dichtigkeit im umgekehrten Verhältniss steht zu der Anzahl von einfachen Atomen in dem zusammengesetzten Atom, jedoch so, dass das erste Gesetz zugleich gültig bleibt. Hat man z. B. die Atomen-Anzahl m des Körpers O und die Atomen-Anzahl n des Körpers R, d. h. die einfachen Atome $m+n$ in dem zusammengesetzten Atom, und eine Condensation $= d$, so bleibt bei fernerer Hinzukunft der Atomen-Anzahl p des Körpers O, wo also dann die Verbindung von n Atomen des Körpers R und von $m+p$ Atomen des Körpers O ausgemacht wird, die Condensation nicht mehr dieselbe, sondern sie hat sich in umgekehrtem Verhältnisse mit der Zunahme der Atomen-Anzahl in dem zusammengesetzten Atom verändert. Wenn sich bei diesen Verbindungen die Anzahl von

einfachen Atomen in dem zusammengesetzten Atom verhält wie $m + n : m + n + p$, so folgt, dass, wenn man die Condensation in der letzteren Verbindung mit d' bezeichnet, das Verhältniss wird:

$$d : d' = m + n + p : m + n$$

also

$$d' = \frac{m + n}{m + n + p} . d.$$

Aber da nach dem ersteren Gesetz die Dichtigkeit (d. h. die Quantität von wägbaren Theilen innerhalb eines gleichen Raums) des Körpers O in der letzteren Verbindung zugleich $\frac{m + p}{m}$ von der Dichtigkeit in der ersteren Verbindung sein muss, so ist also für O, wenn dessen Dichtigkeit in der ersteren Verbindung $= d$ genommen wird, die Dichtigkeit in der letzteren

$$\frac{m + p}{m} . \frac{m + n}{m + n + p} . d$$

Mit diesen Gesetzen stimmt eine so grosse Anzahl von Verhältnissen überein, dass deren Richtigkeit, wie Ammermüller vermuthet, kaum mehr bezweifelt werden darf. Bestätigen sie sich durch fortgesetzte genaue Wägungen und danach gemachten Berechnungen, so haben wir einen Ausweg gefunden, bei festen und flüssigen zusammengesetzten Körpern aus dem specifischen Gewicht derselben auf die Anzahl von einfachen Atomen ihrer Bestandtheile zu schliessen. Im Uebrigen bestätigt die Untersuchung die Existenz von Doppelatomen [1]).

---

[1]) Diese Existenz wird noch von mehreren Chemikern bezweifelt. Kein englischer Chemiker nimmt sie für Was-

Poggendorff*) hat den Ausdruck dieser Gesetze auf folgende Weise vereinfacht: „Die specifischen Gewichte der Verbindungen eines Radicals mit einem elektronegativen Körper verhalten sich zu einander wie die Atomgewichte, entweder geradezu oder nach Multiplication mit gewissen einfachen Brüchen, wie folgende Tabelle ausweist:

---

serstoff, Chlor, Stickstoff u. s. w. an. Man braucht nur einen Blick auf die Oxydationsreihe des Mangans zu werfen und sich erinnern, dass die Salze der Uebermangansäure mit denen der Ueberchlorsäure isomorph sind, um die Frage über deren Wirklichkeit zu entscheiden.

*) Poggend. Annal. XXXXIV, p. 356.

	Durch Versuche gefundene specifische Gewichte	Für die höheren Verbindungsgrade berechnete specifische Gewichte
$\dot{Cu} : \ddot{Cu}$ . . .	5,749 : 6,4	6,394
$\dot{Sn} : \ddot{Sn}$ . . .	6,666 : 6,9	7,457
$\dot{Pb} : \ddot{Pb}$ . . .	8,01 : 9,19	8,586
$\dot{Hg} : \ddot{Hg}$ . . .	10,69 : 11,29	11,10
$\ddot{Mo} : \dddot{Mo}$ . . .	5,666 : 3,49	6,376 = 2 × 3,188
$\ddot{W} : \dddot{W}$ . . .	12,111 : 6,61	12,987 = 2 × 6,493
$\dddot{Sb} : \ddddot{Sb}$ . . .	5,778 : 6,525	6,08
$\ddot{S} : \dddot{S}$ . . .	1,42 : 1,97	1,774
$Pt' : Pt''$ . . .	6,2 : 3,5	7,069 = 2 × 3,534
$CCl^2 : CCl^3$ . .	1,553 : 2,0	1,774
$\dot{H} : \ddot{H}$ . . .	1,00 : 1,452	1,889 = 4/3 × 1,417
$Sn' : Sn''$ . .	5,267 : 4,415	6,398 = 4/3 × 4,265
$Hg\,Cl : Hg\,Cl^2$	7,14 : 5,42	8,203 = 3/2 × 5,469
$Hg\,Br : Hg\,Br^2$	7,307 : 5,920	9,344 = 3/2 × 6,230
$SCl : SCl^2$.	1,7 : 1,68	2,590 = 3/2 × 1,627
$As'' : As'''$ . . .	3,544 : 3,459	4,075 = 5/4 × 3,260
$\dddot{Mn} : \ddot{Mn}$ . . .	4,726 : 4,328	5,256 = 5/4 × 4,205
$\dddot{Mn} : \dddot{Mn}$ . . .	4,726 : 3,72	5,786 = 6/4 × 3,857

Die letzte Spalte enthält das specifische Gewicht für die höhere Verbindung, berechnet nach den Atomgewichten der Verbindungen, welche in der ersten Columne, und nach den durch Versuche bestimmten specifischen Gewichten, die in der zweiten Columne angegeben sind. Da die letzteren in den meisten Fällen wohl nicht als völlig

richtig angesehen werden können, so erwächst daraus eine nothwendige Abweichung von der richtigen Zahl auch in dem berechneten specifischen Gewicht für die höhere Verbindung, deren durch Versuche gefundenes specifisches Gewicht ebenfalls in vielen Fällen nicht als völlig fehlerfrei betrachtet werden kann. Die Uebereinstimmung ist jedoch in den meisten Fällen von der Art, dass man das aufgestellte Gesetz wenigstens als eine Annäherung zur Wahrheit betrachten kann. Streng kann es nicht genommen werden, da das specifische Gewicht immer von der Temperatur abhängig ist, während das Atomgewicht eine unveränderliche Quantität ist. Im Uebrigen sieht man, dass es in 7, in der Tabelle aufgeführten Fällen sehr nahe mit dem direct gefundenen specifischen Gewicht übereinstimmt, in 3 Fällen muss das berechnete Resultat zur Hälfte genommen, und in den 8 letzten Fällen muss es mit Brüchen multiplicirt werden, die man durch die Division der Atomen-Anzahl der nidrigeren Verbindung mit der Atomen-Anzahl der höheren Verbindung erhält.

Ammermüller*) hat darauf das von Poggendorff ausgedrückte Gesetz in eigne Formeln gesetzt, die ich hier anzuführen für überflüssig halte.

Ueber ganz ähnliche Materien hat auch H. Schröder**) eine ausführliche Arbeit mitgetheilt, deren Fortsetzung beabsichtigt zu sein scheint. Sie ist mit vieler Klarheit abgefasst und die Resultate seiner Berechnungen stimmen auf eine ganz überraschende Weise mit den, aus dem specifi-

*) Poggend. Annal. L, p. 406.

**) Daselbst, p. 553.

schen Gewicht und Atomgewicht nach der gewöhnlichen Formel berechneten specifischen- oder Atom-Volumen überein.

Die Resultate seiner Versuche hat er in folgenden 4 Gesetzen zusammengesetzt:

1. *Das Aequivalentvolum eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der Volumen seiner Elemente*, und dies gilt für den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

2. *Jedes Element kann jedoch in ungleichen Verbindungen in einem ungleichen Zustande vorhanden sein, und zwar auf eine solche Weise, dass sein Aequivalentvolum veränderlich ist im Verhältniss zu den Zahlen* 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w. Dieses umfasst das Condensationsgesetz.

3. *Die Condensirung des einen oder anderen Elements in einem zusammengesetzten Körper kann in ein und demselben Verbindungs-Verhältnisse veränderlich sein.* Hierauf beruht die Isomerie.

4. Das Gesetz für die Isomorphie kann durch Folgendes ausgedrückt werden:

a. *Einfache Körper sind isomorph, wenn sie innerhalb gewisser Temperatur-Grenzen ein fast gleiches Aequivalent-Volum haben.*

b. *Zusammengesetzte Körper sind isomorph, wenn sie aus isomorphen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, verbunden auf eine gleichartige Weise*, was hier so viel sagen will, wenn die einander entsprechenden Elemente in gleichartigen Verbindungen eine solche Condensirung erlitten haben, dass ihre Aequivalentvolumen einigermassen einander gleich sind.

c. Es scheint selbst, dass zusammengesetzte Körper auch dann isomorph sind, wenn ihre Ae-

quivalentvolume einigermassen gleich sind, ohne eine vollkommene Analogie in der Zusammensetzung und also ohne Isomorphie ihrer Elemente.

Einige andere Gesetze, die durch weitere Versuche bestätigt werden sollen, übergehe ich hier, bis die Versuche ausgeführt sein werden.

Schröder hat zunächst eine Tabelle über die Aequivalentvolume der einfachen Körper gegeben. Für die, welche in isolirter fester Gestalt noch nicht bekannt geworden sind, hat er das Atomvolum aus den Verbindungen eines jeden derselben zu ermitteln gesucht, wie z. B. für den Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Das Atomvolum des Sauerstoffs bestimmt er zu 33,8, das des Wasserstoffs zu 39,3 und das des Stickstoffs zu 78,5. Die übrigen sind den im vorigen Jahresberichte, S. 25, nach Kopp angeführten sehr nahe kommend, mit kleinen Unterschieden, die von den Ungleichheiten des specifischen Gewichts herrühren, welche sich in den etwas verschiedenen, für die Rechnung angewandten Zahlen vorfinden. Die hauptsächlichste Ungleichheit findet beim Aequivalentvolum des Silbers statt, welches er nur halb so gross berechnet, weil er das Atomgewicht des Silbers aus dem im Vorhergehenden angeführten Grunde nur halb so gross annimmt. Neben jedem Atomvolum hat er solche Volum-Veränderungen angeführt, die er in Verbindungen wahrgenommen zu haben glaubt, worin sich das Volum entweder um $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{2}$, 2 oder 4 Mal im Verhältniss zu dem primitiven ausdehnt oder um $\frac{5}{6}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ u. s. w. zusammenzieht.

Darauf geht er zu den Aequivalentvolumen der Oxyde über, welche die nächste Anwendung von

den Aequivalentvolumen der einfachen Körper enthalten. Dabei ist er, unter Benutzung der angeführten Volumen-Veränderungen nach sehr einfachen Zahlen, zu Uebereinstimmungen mit den nach dem Atomgewicht und specifischen Gewicht berechneten Atomvolumen gekommen, welche höchst bewundernswerth sind. Es würde zu weitläuftig werden, wenn ich seine Tabellen in diesem Bericht aufnehmen wollte, aber ich glaube doch einige Beispiele daraus vorlegen zu müssen, um zu zeigen, wie er zu Werke geht. Das Wasser hat gleiches Atomgewicht und Aequivalentvolum, weil es unsere Einheit ist, nämlich 112,48. Das Atomvolum des Wasserstoffs ist = 39,3. Zwei von diesen Volumen sind = 78,6, und 1 Volum Sauerstoff = 33,8, die Summe von diesen ist = 112,4. Das Aequivalentvolum des Wasserstoffsuperoxyds ($\ddot{H}$) ist 1,452. Die Summe von 2 Volumen Wasserstoff und 2 Volumen Sauerstoff ist = 146,3. Das Atomvolum des Kupferoxyds (Cu + O) ist = 77,5, das des Kupfers = 44,5 und das des Sauerstoffs = 33,8 geben 78,3. Im Kupferoxydul dagegen, 2Cu + O, wird das Volum des Sauerstoffs verdoppelt angenommen. Das Aequivalentvolum des Oxyduls ist 155,0, aber 2 Volumen Kupfer = 89,0 und 1 Doppelvolum Sauerstoff = 67,6, geben 156,6. Das Antimonoxyd (2Sb + 3O) hat 344,0 Aequivalentvolum, 2 Vol. Antimon = 240,8 und 3 Vol. Sauerstoff = 101,4 geben 342,2. Die weisse arsenige Säure (2As + 3O) hat 335,2 Atomvolum; denkt man sich darin 2 Vol. Arsenik zu 3 ausgedehnt, so hat man 3 Vol. Arsenik = 236,7 und 3 Vol. Sauerstoff = 101,4, welche 338,1 geben. Die arsenige

Säure hat bekanntlich 2 verschiedene isomerische Modificationen. Die glasige hat 304,9 Atomvolum; wenn das Arsenik darin dasselbe Volum wie in der vorhergehenden hat, d. h. wenn es von 2 Volumen zu 3 ausgedehnt ist = 236,7, aber 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Volumen verdichtet sind = 67,6, so geben diese 304,3. Allerdings kommen hier und da weniger wahrscheinliche Volum-Veränderungen vor, z. B. ist das Silberoxyd nach der angenommenen Atomen-Anzahl, Ag^2O. Das Atomvolum des Oxyds ist 175,8. 2 Volumen Silber = 129,8 sollten darin verbunden sein mit 1 Vol. Sauerstoff, ausgedehnt zu $1\frac{1}{3}$ Volum = 45,1, welche 174,9 geben; und das Quecksilberoxyd, Hg + O, dessen Atomvolum = 121,0 ist, würde ausgemacht werden von 1 Vol. Quecksilber = 93,1 und Sauerstoff verdichtet von 1 Vol. zu $\frac{5}{6}$ Vol. = 28,2, welche 121,2 geben.

Bei den Schwefelverbindungen kommen noch mehr willkührliche Brüche von Volumen vor, z. B. 3 Volumen Schwefel, verdichtet zu $2\frac{2}{5}$ Vol. und zu $1\frac{3}{5}$ Vol., so wie im Allgemeinen das Volum des Schwefels in mehreren Verbindungen von 1 Vol. zu $\frac{4}{5}$ Vol. verdichtet ist, ausserdem dass Condensirungen nach denselben Arten von Brüchen vorkommen, die bei den Oxyden stattfinden. Schröder hat auch verschiedene Beispiele für Salze ausgeführt. Er hat sich eine Art von Formeln für die Volumverhältnisse ausgedacht mit Anwendung der Atom-Formeln. Er setzt nämlich an die rechte Seite des chemischen Symbols nach oben eine kleine Zahl, die die Anzahl von Atomen bezeichnet, und unter diese Zahl eine andere, die das Volum ausweist, welches das Ele-

ment in der Verbindung angenommen hat. Gleiche Zahlen oben und unten bedeuten unverändertes Aequivalent-Volum. Beispielsweise mögen die Formeln für die beiden arsenigen Säuren angeführt werden. Die weisse arsenige Säure hat $As^2_3 O^3_3$ als Volum-Formel, und die glasige $As^2_3 O^3_2$. Das Quecksilberoxyd ist $= Hg O^5_6$. Ein einziges Atom oder Volum wird nur mit dem Symbol ausgedrückt.

Die Arbeit ist sehr lesenswerth und sie verdient Aufmerksamkeit, wiewohl es nicht in Abrede gestellt werden kann, dass etwas zu Künstliches darin liegt, wenn man nach Bedarf die Volumen des einen oder beider Bestandtheile nach Brüchen von einfachen Zahlen ausdehnt oder verdichtet, welche Zahlen aus keinem anderen Umstande hervorgehen, als dass sie zu den, durch die Division des Atomgewichts mit dem specifischen Gewichte erhaltenen, Atomvolum eines zusammengesetzten Körpers passen. Diese Speculation enthält daher keine Bürgschaft für ihre Richtigkeit, und gerade die nahe Uebereinstimmung der durch die Speculation gegebenen Zahl mit dem direct bestimmten Atomvolum ist es, welche den Argwohn vermehrt, weil wenige specifische Gewichte so völlig richtig sind, dass sich nicht in den meisten Fällen die davon hergeleiteten Atomvolumen abweichender von ihrer richtigen Zahl herausstellen sollten, wie die kleinen Unterschiede, welche sich hier zwischen den Resultaten der Speculation und Erfahrung zeigen *).

---

*) Als Beweis, wie leicht man bei diesen Speculationen zu Uebereinstimmungen in Zahlen geführt werden kann,

Wärme-Entwickelung bei chemischen Verbindungen.

Hess *) hat seine Versuche über die Wärme Entwickelung bei chemischen Verbindungen (Jahresb. 1841, S. 33) fortgesetzt. Bei dieser Fortsetzung hat sich derselbe eines eignen Instruments bedient, welches aus einem kupfernen Cylinder besteht, in welchen die Stoffe, welche vermischt werden sollen, unvermischt eingebracht werden, und welcher darauf hermetisch verschlossen wird. Der Cylinder, welcher im Mittelpunkt der Endflächen Achsen, und an den Seiten heraussteheude Blätter von Kupferblech hat, wird in ein Bad von Wasser eingesenkt, dessen Quantität und Temperatur bestimmt worden ist. In dem Bade ruht er mittelst Achsen auf Pfannen, von welchen ersteren eine an einem, sich ausserhalb des Bades befindenden Handgriff befestigt ist, mit dem der Cylinder in dem Bade umgedreht werden kann, so dass sich dabei die eingebrachten Körper vermischen. Die Temperatur des Bades wird mit einem empfindlichen Thermometer bestimmt und das Maximum derselben beobachtet. Da die aussen an dem Cylinder sitzenden Blätter das Wasser in dem Bade beim Umdrehen des Cylinders vermischen, so wird dessen Temperatur überall gleich.

Die im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Zahlen hat Hess nun nach der veränderten Wärme-

---

mag angeführt werden, dass so wohl Ammermüller als auch Schröder das Molybdänoxyd, $\ddot{M}o$, aufgenommen und die Berechnungen nach dem von Buchholz dafür zu 5,666 angegebenen specifischen Gewicht gemacht haben. Aber das Oxyd, welches er darstellte und wog, enthielt nachweisbar eine nicht unbedeutende Menge von Molybdänsäure, und das specifische Gewicht kann schwerlich richtig sein.

*) Poggend. Annal. L, p. 385.

capacität des Gemisches corrigirt, auf welche in der ersten Angabe keine Rücksicht genommen worden war. Er hat ferner mit dem eben beschriebenen Calorimeter die ersten Versuche mit Schwefelsäure und Wasser wiederholt und er ist dabei zu etwas anderen Resultaten gekommen. Ich führe hier sowohl die älteren corrigirten als auch die neuen Resultate an:

	Die älteren	Die neuen	Resultate
$\dddot{S}$	—	504,96	13
$\dot{H}\dddot{S}$	204,75	194,5	5
$\dot{H}^2\dddot{S}$	119,34	116,7	3
$\dot{H}^3\dddot{S}$	84,1	77,8	2
$\dot{H}^6\dddot{S}$	39,4	38,9	1

Wird $\dot{H}^6\dddot{S}$ mit mehr Wasser vermischt, so entwickelt sich, welche Quantitäten man auch anwendet, nur 38,9 Wärme.

Er hat ferner die Quantitäten von Wärme zu bestimmen gesucht, welche beim Sättigen der Säuren mit Basen entwickelt werden, und hat gefunden, dass diese für Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde fast gleich ist, oder Zahlen entspricht, die auf seiner relativen Skale der Zahl 600 nahe liegen. Wendet man die Säure, vorher mit mehreren Atomen Wasser vereinigt an, so ist die Wärme-Entwickelung schwächer, wird aber das bereits bekannte Quantum von Wärme, welches sich bei der Verbindung der Säure mit Wasser entwickelt hatte, der durch Versuche gefundenen Zahl hinzugefügt, so wird dieselbe Summe, wie von der concentrirten $\dot{H}\dddot{S}$, erhalten. Bei den Versuchen mit Kalkerde

wurde die Summe in der Mittelzahl = 642,6. Dieses leitet er von den 2 Atomen Wasser her, welche von dem Gyps als Krystallwasser gebunden werden, wobei er durch besonders mit wasserfreiem Gyps angestellte Versuche die Wärme-Entwickelung der Zahl 37,7 entsprechend fand, was also die Summe 637,7 giebt und also wohl eine annehmbare Approximation ist. Man muss jedoch dabei bemerken, dass sowohl das schwefelsaure Natron als auch das schwefelsaure Ammoniak Krystallwasser binden, dass aber in seinen Versuchen dafür kein Wärme-Abzug gemacht worden ist.

Bei der Sättigung der Salzsäure mit Ammoniak wurde die Wärme-Quantität 369,1 und mit Natron 368,2 erhalten. Die Versuche werden fortgesetzt, und ich dürfte dann Gelegenheit haben, weiter darüber zu berichten.

Elektrochemische Theorie.

Die Frage über die Wirkungen der Elektricität als chemisches Agens und über ihr Verhältniss zu den chemischen Verwandtschaften ist noch immer der Gegenstand von widersprechenden Beurtheilungen. Schönbein*) hat die elektrochemische Theorie als unrichtig zu widerlegen gesucht. Die Gründe, von denen er ausgeht, sind folgende:

1. Weder statische Elektricität, noch Ströme davon, vermögen die Eigenschaften eines Körpers zu verändern; daher sind die Gründe für die elektrochemische Theorie, so wie sie Davy und Berzelius aufgestellt haben, unrichtig.

2. Die Veränderungen, welche gewisse Metalle durch den Einfluss eines elektrischen Stroms zu

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 129.

erleiden scheinen, rühren von Körpern her, die durch den Einfluss des Stroms gebildet und auf den Metallen abgesetzt werden, und

3. Die Conditio sine qua non, wodurch oxydirbare Metalle in Wasser von noch oxydirbareren gegen den Einfluss von darin aufgelöstem Sauerstoffgas geschützt werden, besteht in einem geschlossenen elektrischen Kreise zwischen der Flüssigkeit und den Metallen.

Schon diese Grundzüge zeigen, dass Schönbein nicht den Geist der elektrochemischen Theorie aufgefasst hat, was noch klarer aus dem factischen Beweise hervorgeht, welchen er von allen zuerst anführt, nämlich dass sich das Eisen, wenn man Eisen und Zink ein jedes in einem Glase, welches *lufthaltiges* Wasser enthält, stellt und sie *ausserhalb* des Glases in leitende Verbindung setzt, ohne die Flüssigkeiten zu verbinden, eben sowohl oxydirt, wie wenn es nicht mit dem Zink verbunden wird. Nicht einzusehen, dass dieses auch nach der elektrochemischen Theorie, so wie sie von Davy und mir aufgestellt worden ist, geschehen muss, beweist, dass man diese Theorie nicht aufgefasst hat.

Es hat mich immer gewundert, dass diejenigen, welche diese theoretische Ansicht zu widerlegen suchen, sie niemals im Grossen, in ihrer vereinigten chemischen und physikalischen Ganzheit betrachten, sondern dass sie hier und da bei einer einzelnen Frage stehen bleiben, deren Uebereinstimmung mit der theoretischen Ansicht sie nicht einsehen können. Aber nichts hat mich doch so gewundert, als dass Naturforscher gleichzeitig die elektrochemische Theorie annehmen und

die Contakt-Elektricität bestreiten, ohne einzusehen, dass die eine nicht ohne die andere existiren kann. Neuerlich hat Faraday *), der sich in der 17ten Fortsetzung seiner Versuche über die Elektricität öffentlich als Bekenner der elektrochemischen Theorie erklärt hat, die Entstehung der Elektricität bei den hydroelektrischen Erscheinungen zu bestimmen gesucht, und glaubt zu dem Resultate gekommen zu sein, dass die Contact-Elektricität nicht existire, und dass „es gegen alle Wahrscheinlichkeit und natürliche Analogie sein würde, wenn zwei in Berührung gebrachte Partikeln entgegengesetzten elektrischen Zustand erhalten und dabei das Vermögen besitzen sollten, diese Zustände *auf einander abzuleiten,* (discharge these states one to the other), aber dennoch denselben Zustand behalten, in welchem sie sich zuerst befanden." Allerdings hat Faraday darin vollkommen Recht; aber wer hat die Phänomene der Contakt-Elektricität so aufgefasst?

Cohaesion von Flüssigkeiten.

Kopp **) hat einige Versuche zur Ausmittelung der Cohaesion von Flüssigkeiten angestellt. Er hat sich einer kleinen Glocke von sehr dünnem Glas bedient; sie hatte ungefähr 2 Zoll im Durchmesser, eine sehr geringe Höhe, war an der Oeffnung eben geschliffen und oben mit einem Ohr versehen, woran sie mit vollkommen horizontalen unterem Rande an einer Wage aufgehängt werden konnte. Wenn die mit einer Flüssigkeit gefüllte Glocke in derselben Flüssigkeit umgekehrt und darin so hoch heraufgezogen worden war, dass der un-

*) L. and E. Phil. Mag. XVI, p. 336.

**) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXV, p. 230.

tere Rand die Oberfläche der Flüssigkeit berührte, so bestimmte er das Gewicht, welches zur Abreissung derselben erfordert wurde. Dieses Gewicht enthält dann das Gewicht der Glocke, der darin eingeschlossenen Flüssigkeit, der aussen an der Glocke adhärirenden Flüssigkeit, der Adhaesion des Randes der Glocke an der Flüssigkeit, und das der Adhaesion der Flüssigkeits-Säule, die abgebrochen werden sollte. Nachdem alle ersteren Gewichte durch besondere Versuche bestimmt und von dem ganzen Gewicht abgezogen worden waren, bezeichnete der Rest das Gewicht, welches zur Ueberwindung der Cohaesion der Flüssigkeit erforderlich war. Bei mehreren wiederholten Versuchen erhielt er so nahe übereinstimmende Resultate, dass er glaubt, diese Methode könne mit einiger Zuverlässigkeit angewandt werden. Er hat nur drei Flüssigkeiten verglichen, und deren Cohaesion auf einen pariser Quadratzoll Durchmesser entsprechend gefunden:

Für Wasser bei $+16^{0} = 3,676$ Grammen.
— Alkohol v. 0,840 spec. Gew. b. $+16^{0} = 2,365$ Gr.
— Rapsöl v. 0,917 spec. Gew. b. $+19^{0} = 2,816$ Gr.

Specifisches Gewicht der beständigen u. unbeständigen Gase u. Verhältniss zu den Volumen der Bestandtheile.

Poggendorff*) hat eine Zusammenstellung gemacht von den specif. Gewichten der bekannten gasförmigen Körper, von dem Verhältniss ihres Volums zu dem Atomgewicht, von den Volumen der einfachen Bestandtheile in den zusammengesetzten Gasen, u. s. w. Diese Tabelle ist für Chemiker von grossem practischen Nutzen, sie enthält 256 gasförmige Körper und ist also

*) Poggend. Annal. XXXXIX, p. 416 und 601.

zu weitläuftig, um in diesem Bericht mitgetheilt zu werden.

Mechanische Exosmose.

Unter dem Namen mechanische Exosmose hat Jeffreys *) eine interessante Thatsache beschrieben, die, wenn sie sich bestätigt, alle Aufmerksamkeit verdient. Er hatte in Ostindien eine künstliche Mineralwasser-Fabrik angelegt und als Bouteillen für dieses Wasses eine Art gebrannter Thongefässe gebraucht, die aus einem an Ort und Stelle sich findenden Material angefertigt worden waren, die, hinreichend gebrannt, das durch Compression in das Wasser gebrachte Gas, welches nach seiner Bestimmung sich bis zum 12 fachen Volum des Wassers erstreckte und dem Druck von 8 Atmosphären entsprach, vollkommen eingeschlossen hielten. Das Wasser enthielt auf 20 Unzen eine halbe bis $1\frac{1}{2}$ Drachme kohlensauren Natrons. Wenn diese Gefässe nur schwach gebrannt und nur durchgeglüht worden waren, so liessen sie durch die Poren der Masse in kurzer Zeit sowohl Wasser als auch Gas durchgehen. Waren sie härter gebrannt, so liessen sie Gas ohne Wasser durchgehen, bis in der Flasche ein geringerer Druck entstanden war; waren sie aber fast völlig, jedoch noch nicht ganz vollständig gebrannt, so zeigte sich nach Verlauf eines Jahrs das sonderbare Verhalten, dass die Flüssigkeit durch die Poren des Gefässes gegangen war, abgedunstet von der Oberfläche mit Zurücklassung von efflorescirtem kohlensauren Natron, dass aber das Gas in der Flasche zurückgeblieben war und beim Oeffnen einen starken Knall gab. Beim Zerschlagen einer solchen

*) L. and. E. Phil. Mag. XVI, p. 10.

Flasche mit einem Hammer wurden die Stücke mit gewaltsamer Explosion umhergeworfen.

Unkrystallinische Niederschläge.

Die Frage über den Zustand, in welchem sich die Niederschläge befinden, welche keine krystallinische Form annehmen, und worüber ich im vorigen Jahresberichte, S. 1 — 3, Ehrenberg's und Link's Versuche anführte, ist auch von Mitscherlich*) behandelt worden. Er hat darüber summarisch angeführt: „Niederschläge, welche sich in Flüssigkeiten bilden, bestehen entweder aus grösseren oder kleineren Krystallen, oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich an einander gereiht sind, oder aus conglutinirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser von einander getrennt sind, und zusammenhalten, wie zwei Glasplatten, deren Oberflächen mit Wasser benetzt und die durch Wasser vollständig von einander getrennt sind; solche Massen können als Flocken, Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroskope erscheinen, sie sind biegsam, und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so dass also, gegen die gewöhnliche Annahme, diese Art von Bildungen sowohl in der unorganischen als organischen Natur vorkömmt."

Eigenschaft der Körper die Verbrennung zu befördern.

Bekanntlich haben verschiedene Körper die Eigenschaft, das Verglimmen eines verkohlten Kör-

*) Poggend. Annal. XXXXIX, p. 405.

pers, in der Luft zu befördern, bis dass dieser völlig verzehrt ist. Marbach *) hat darüber eine grosse Menge von Versuchen angestellt, um zu bestimmen, welche Körper die Verbrennung befördern und welche hinderlich darauf wirken. Die Versuche wurden so angestellt, dass er die Körper auf Papier ausbreitete, das Papier anzündete, die Flamme auslöschte und die Kohle glimmen liess. Mit dünnem Kleister auf Papier befestigte Blätter von Gold und Silber veranlassten das Verglimmen des Verkohlten bis zu Ende, aber mit unechtem Blattgold und Blattsilber hört das Glimmen mit dem Auslöschen der Flamme auf. Dagegen glimmt die Kohle, wenn feine Späne von den meisten Metallen, selbst von solchen, welche selbst schmelzen oder oxydirt werden, auf Papier gestreut werden. Pulver von allen Schwefelmetallen wirkt hindernd, ausgenommen das von Bleiglanz, welches dabei auch selbst verbrennt. Salze sind im Allgemeinen der Verglimmung hinderlich; unter den schwefelsauren Salzen machte schwefelsaures Kali, schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd davon eine Ausnahme; unter den Chlorüren: Chlorplatin, Chlorblei und Chlorkupfer; unter den phosphorsauren Salzen: phosphorsaure Strontianerde und phosphorsaures Bleioxyd; unter den kohlensauren Salzen: kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaures Zinkoxyd, kohlensaures Bleioxyd und kohlensaures Nickeloxyd. Salze von Pflanzensäuren befördern im Allgemeinen das Verglimmen durch die Verbrennung, welche sie selbst erleiden. Von

*) Jahrbuch für pract. Chemie, XIX, p. 144.

den Oxyden hemmen einige das Verglimmen, während andere dasselbe unterhalten.

Es ist eine allgemein bekannte Sache, dass, wenn bei Versuchen mit starker Frictions-Elektricität eine Spitze einen im Dunkeln leuchtenden Büschel ausstrahlt, im geringen Abstand davon ein Geruch empfunden wird, der an den Geruch des Phosphors erinnert, wenn dieser in der Luft raucht und leuchtet. Derselbe Geruch wird auch nach einem starken Schlag von einer elektrischen Batterie bemerkt, so wie auch in grösseren Räumen, z. B. Kirchen, nach dem Einschlagen des Blitzes. Die Ursache dieses Geruchs ist unbekannt und selten der Gegenstand von Nachforschungen gewesen. Schönbein *) hat eine solche Nachforschung vorgenommen und hat gezeigt, dass derselbe Geruch dem Wasser mitgetheilt werden kann, wenn dieses der zersetzenden Einwirkung eines stärkeren hydroelektrischen Apparats, besonders des von Grove erfundenen, mittelst Drähten von Platin oder Gold ausgesetzt wird. Sowohl das Wasser als auch die dabei entwickelten Gase haben dann diesen Geruch, und behalten ihn lange Zeit, wenn sie in wohl verschliessbare Gläser eingeschlossen werden. Er beruht also auf etwas Materiellen und er hat nicht in einer zufälligen Reizung der Geruchsnerven durch die Elektricität seinen Grund.

Metalloide und deren Verbindungen unter sich.

Vermutheter neuer einfacher Körper, welcher in unbekannter Verbindung dem Wasser folgt.

Keine andere Metalle als Platin und Gold bringen ihn hervor. Er wird in reinem Wasser weniger reichlich entwickelt als in Wasser, welches durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch

*) Poggend. Annal. L, p. 616.

reine Salpetersäure (d. h. hier von salpetriger Säure und Salzsäure freier), schwefelsaures Natron, phosphorsaures oder salpetersaures Kali leitend gemacht worden ist. Aber er kommt nicht in Wasser hervor, welches Haloidsalze aufgelöst enthält, auch nicht, wenn das Wasser niedrige Säurestufen oder Oxydulsalze, die sich leicht höher oxydiren, enthält. Ist die Flüssigkeit so vertheilt, dass die elektropositive Portion davon getrennt ist von der elektronegativen, so befindet sich der riechende Stoff nur in der Flüssigkeit um den positiven Draht oder in dem davon entwickelten Sauerstoffgas, aber nicht in der Flüssigkeit um den negativen Leiter oder in dem davon entwickelten Wasserstoffgas. Hieraus scheint also zu folgen, dass der riechende Stoff den elektronegativen Körpern angehört und dass er durch den elektrischen Strom von einem elektropositiven Körper, mit dem er im geruchlosen Zustande verbunden war, abgeschieden worden ist. Schönbein hat bei diesen Versuchen keinen anderen elektropositiven Körper abgeschieden gefunden, als Wasserstoff. Wird die riechende Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäss erwärmt, so verschwindet der Geruch, kommt aber beim Erkalten wieder. In der Wärme wird der riechende Stoff nicht entwickelt, weder von Gold noch von Platin.

Die Ursache, warum keine andere Metalle, als Gold und Platin, den riechenden Stoff hervorbringen, scheint darin zu liegen, dass die übrigen sich damit verbinden. Aus demselben Grunde können ihn auch die Körper, welche sich höher oxydiren, nicht entwickeln, weil er da in Verbindung bleibt. Vielleicht geschieht dasselbe mit

Haloidsalzen, deren Salzbilder entweder leichter abgeschieden werden, oder sich nach der Abscheidung mit dem neuen Körper verbinden. In einer Lösung von Kalihydrat wird er zuweilen erhalten, aber nicht immer. Ein Gemisch von Schwefelsäure und der 5 bis 6 fachen Gewichtsmenge Wasser ist für seine Darstellung am sichersten, wiewohl er zuweilen auch darin nicht entwickelt wird.

Sauerstoffgas, welches den riechenden Stoff abgedunstet enthält, verliert sehr schnell allen Geruch, wenn man in die Flasche einige Tropfen Quecksilber oder Kohle, Zink, Eisen, Zinn, Blei, Arsenik, Wismuth oder Antimon, alle in fein vertheiltem Zustande, bringt und diese damit schüttelt. Es ist wahrscheinlich, dass er von diesen Körpern absorbirt wird und dass er damit in Verbindung tritt. Eisen und Kohlenpulver wirken am schnellsten. Langsamer wird der Geruch durch Oxydulsalze zerstört. Hält man einige Augenblicke ein vollkommen reines, trocknes und kaltes Blech von Gold oder Platin in das riechende Sauertoffgas, so hat das Blech die Eigenschaft bekommen, gegen anderes reines Gold oder Platin einen hydroelektrischen Strom zu erregen, in welchem das in das Gas gehaltene Metall das elektropositive Element ist. Der Strom dauert jedoch nicht lange. Wird aber das Metall nicht sogleich angewandt, sondern nur in der Luft gelassen, so gehen einige Stunden darauf hin, ehe diese Eigenschaft verschwunden ist. Im Wasserstoffgas verschwindet er augenblicklich, und das Sauerstoffgas, welches vorher durch Schütteln mit Eisen oder Kohlenpulver von dem riechenden Stoff be-

freit worden ist, hat das Vermögen ihn hervorzubringen verloren.

Da ein ganz gleich beschaffenes Verhalten stattfindet, wenn diese Metalle einen Augenblick in eine Atmosphäre, die Chlor oder Brom enthält, gebracht werden, so ist Schönbein dadurch zu einer Vermuthung über die Ursache dieser Erscheinungen geführt worden, dass nämlich das Wasser in der Natur eine sehr geringe Einmischung von einem zusammengesetzten Körper enthalte, worin der Wasserstoff wahrscheinlich verbunden sei mit einem wahrscheinlich einfachen Körper, der in die Klasse der Salzbilder gehöre, und welcher im isolirten Zustande den Geruch besitzt, der durch Elektricität hervorgebracht wird. Aus diesem Grunde schlägt er vor, den neuen Körper, im Fall er sich bestätigen sollte, *Ozon*, von ὄζω, ich rieche, zu nennen. Er hofft, dass es ihm bei fortgesetzten Versuchen glücken werde, diesen Körper in grösserer Menge aufzusammeln, und glaubt, dass er sich vielleicht am besten in Quecksilber auffangen lasse.

Salpetrige Säure.

Es ist bekannt, dass die salpetrige Säure bei der Behandlung mit Wasser einem grossen Theil nach in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt, und dass, wenn man versucht, auf diese Weise salpetrigsaure Salze hervorzubringen, beim Zusetzen einer Basis noch mehr Stickoxydgas und fast nur salpetersaures Salz erhalten wird. Fritzsche*) hat gezeigt, dass dies nicht stattfindet, wenn man z. B. die Dämpfe der salpetrigen Säure von einer festen Basis, z. B. von mit sehr weni-

*) Journ. für pract. Chemie, IX, p. 179.

gem Wasser angerührten Bleioxyd oder von einer concentrirten Lauge von Kali oder Natron absorbiren lässt. Selbst beim Auffangen der Dämpfe der Säure in Barytwasser erhält man in der Lösung sehr viel salpetrigsaure Baryterde. Man kann die salpetrige Säure entweder aus rother Salpetersäure entwickeln, oder aus 1 Theil Stärke mit 10 Theilen Salpetersäure von 1, 3 specifischem Gewicht darstellen und ihre Dämpfe von den Basen condensiren lassen.

Schwefel. Isolirte unterschweflige Säure.

Man ist allgemein der Meinung gewesen, dass die unterschweflige Säure, $\dot{\text{S}}$, nicht ohne Verbindung mit einer Basis existiren könne, und dass sie, davon abgeschieden, im Wasser zersetzt werde in schweflige Säure und niederfallenden Schwefel. Kürzlich ist es gleichzeitig sowohl Persoz *) als auch Langlois, und zwar jedem auf eine verschiedene Weise, geglückt, sie darzustellen. Persoz fällt eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit essigsaurem oder salpetrigsaurem Bleioxyd und zersetzt den erhaltenen Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff. Er giebt an, dass sie ebenfalls in Menge gebildet wird, wenn man schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in Berührung mit Wasser sich wechselseitig zersetzen lässt. Langlois zersetzt das Kalisalz mit Ueberchlorsäure, wobei überchlorsaures Kali niederfällt und die unterschweflige Säure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. In beiden Fällen wird die Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Sie kann auch in gelinder Wärme verdunstet werden, aber

*) Poggend. Annal. LI, p. 312.

bei einer zu starken Concentrirung fängt sie dann an zersetzt zu werden. Die concentrirte Säure schmeckt scharf sauer und bitter, aber nicht ätzend wie Schwefelsäure, sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und verdünnt sich damit. Bei + 80° wird sie zersetzt in Schwefel und schweflige Säure. Die in Wasser gelöste Säure fällt die Salze von Blei, Silber, Quecksilber und Platin ebenso wie unterschwefligsaures Alkali. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Chlorsäure zersetzen sie sogleich, die ersteren durch katalytische und die letzteren gleichzeitig durch chemische Einwirkung. Durch Ueberchlorsäure wird sie nicht zersetzt.

Schwefelsaures Stickoxyd.

Im vorigen Jahresberichte, S. 55, führte ich H. Rose's Versuche über eine bis dahin unbekannte Verbindung der Schwefelsäure mit Stickoxyd, $\dot{N}\ddot{S}^2$, an. Mit diesem Körper sind von Adolph Rose*) und von De la Provostaye**) neue Versuche angestellt worden. Der erstere hat die Verbindung untersucht, welche in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zurückbleibt, wenn diese destillirt wird. Er fand, dass das, was zuerst übergeht, Salpetersäure nebst Schwefelsäure enthält, dass aber dann ganz reine Schwefelsäure folgt, und dass, wenn man die Destillation unterbricht, nachdem $^2/_3$ übergegangen sind, in dem Rückstande eine Verbindung von Schwefelsäure mit Stickoxyd aufgelöst ist. A. Rose hat durch chemische Reactionen auszumitteln gesucht, welche von den Oxydationsstufen des Stickstoffs darin enthalten ist, und hat gefunden, dass wenn man

*) Poggend. Annal. XL, p. 161.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXIII, p. 362.

reine Schwefelsäure mit ein wenig Salpetersäure vermischt und in dieses Gemisch eine verdünnte Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali in kleinen Portionen nach einander tropft und damit wohl durchschüttelt, das Gemisch allmälig eine gelbe Farbe von freigewordener Chromsäure erhält, dass aber der bei der Destillation der Säure gebliebene Rückstand, auf gleiche Weise behandelt, eine grüne Farbe bekommt, ein Beweis, dass ein niedrigerer Oxydationsgrad des Stickstoffs sich darin auf Kosten der Chromsäure in Salpetersäure verwandelt, unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd. Zu diesem Zweck kann auch übermangansaures Kali angewendet werden, aber dann muss die Probe vorher mit ihrer 6 fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt und erst nach dem Erkalten untersucht werden. Wird dann eine Lösung von dem rothen Salz in das Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure getropft, so nimmt es eine rothe Farbe an, wird aber der Versuch mit dem Rückstande, welcher nach Destillation der vorerwähnten Säure bleibt, angestellt, so entfärbt sich das Gemisch, weil salpetersaures und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden.

Es war also klar, dass die Verbindung einen niedrigeren Oxydationsgrad, als Salpetersäure, enthielt. Aber war dieser Stickoxyd oder salpetrige Säure? Aus Rose's Versuchen ist es bekannt, dass diese Verbindung durch Wasser mit Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt wird; aber dies findet auch mit concentrirter salpetriger Säure statt, wenn diese durch Wasser zersetzt wird. Liegt der Entwickelung von Stickoxydgas die Zersetzung von salpetriger Säure zu Grunde, so muss

Salpetersäure in der Flüssigkeit zurückbleiben, ist aber die Schwefelsäure mit Stickoxydgas verbunden, so wird dieses ohne Rückstand ausgetrieben, so dass darauf das Gemisch das Vermögen verloren hat, mit schwefelsaurem Eisenoxydul die bekannte, äusserst empfindliche Reaction hervorzubringen. Um dieses auszumitteln, wurde eine halbe Unze des Schwefelsäure-Rückstandes mit (vermuthlich kochendem) Wasser verdünnt, bis sich durch dieses kein Stickoxydgas mehr entwickelte, das Gemisch in zwei gleiche Theile vertheilt, der eine Theil davon mit einem einzigen Tropfen Salpetersäure vermischt, und beide Theile einige Augenblicke kochen gelassen, um daraus das vielleicht in der Flüssigkeit zurückgehaltene Stickoxydgas auszutreiben. Dann wurden beide Portionen mit gleichen Mengen reiner Schwefelsäure vermischt, weil kleine Spuren von Salpetersäure oder Stickoxyd sich sonst leicht der Reaction entziehen, und schwefelsaures Eisenoxydul in concentrirter Lösung hinzugesetzt. In der mit einem Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung entstand die braune Farbe, welche die Gegenwart von Salpetersäure oder einem Oxyd des Stickstoffs ausweist, die andere blieb ganz ungefärbt.

Adolph Rose machte nun denselben Versuch mit dem von H. Rose beschriebenen wasserfreien schwefelsauren Stickoxyd und er erhielt dabei dieselben Resultate. Dann bereitete er diese Verbindung aus concentrirter Schwefelsäure, in welche er trocknes Stickoxydgas leitete. Sie absorbirte das Gas ziemlich leicht und ohne besondere Entwickelung von Wärme, wurde an den Rändern mit Krystallen umgeben, die sich beim Umschüt-

teln der immer schwerflüssiger werdenden Säure, auflösten, und darauf färbte sich die Säure, anfänglich hellblau, dann dunkelblau und am Ende bei völliger Sättigung erstarrte sie zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die in der Wärme leicht schmolz ohne zersetzt zu werden, und dann wieder erstarrte.

Wurde derselbe Versuch mit salpetriger Säure angestellt und diese in concentrirte Schwefelsäure geleitet, so wurde auch diese absorbirt und eine gelbgrüne Flüssigkeit erhalten, die, sich selbst überlassen, eine farblose, krystallisirte Masse absetzte, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge auf unglasirtes Porcellan gelegt und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde. Diese, gleichwie die aus Stickoxyd unmittelbar bereitete Verbindung verhielt sich bei den angeführten Reactionen als schwefelsaures Stickoxyd, während dagegen die Mutterlauge von dem letzteren Versuche durch Verdünnung mit Wasser und Kochen, wie lange dieses auch geschah, nicht in den Zustand gebracht werden konnte, in welchem sie nicht auf schwefelsaures Eisenoxydul reagirte, woraus also folgt, dass die salpetrige Säure bei dem letzteren Versuche durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Stickoxyd in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt worden ist.

Diese Versuche, gleichwie auch die von H. Rose waren De la Provostaye unbekannt, als dieser die seinigen anstellte. Er stellte die neue Verbindung auf die Weise dar, dass er durch Kälte condensirte schweflige Säure mit dem ebenfalls in der Kälte condensirten Producte der trock-

nen Destillation von salpetersaurem Bleioxyd vermischte, das Glas darauf zuschmolz und 3 Tage lang stehen liess. Mehrere Male explodirte das Gefäss während der Zeit. Geschah dies aber nicht, so hatte sich in einem flüssigen Theil, der noch nicht erstarrt war, eine krystallisirte Masse gebildet. Beim Oeffnen des Gefässes entstand immer eine Explosion, und in kurzer Zeit war der flüssige Theil ganz verschwunden. Der dabei zurückbleibende krystallisirte Rückstand gab bei + 120° noch wenige rothe Dämpfe. Er schmilzt bei + 217° und kann in höherer Temperatur unverändert überdestillirt werden, wie dies bereits schon H. Rose angegeben hat. Er krystallisirt beim Erkalten und um so regelmässiger, je schneller die Abkühlung geschieht. Die Krystalle scheinen gerade rectanguläre Prismen zu sein. De la Provostaye bestimmte bei ihrer Analyse den Schwefelgehalt zu 27,18 und den Stickstoffgehalt zu 11,79. Der Rest wurde für Sauerstoff genommen. Hieraus wurde folgende Zusammensetzung hergeleitet:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Schwefel . .	27,18	2	27,18
Stickstoff . .	11,79	2	11,96
Sauerstoff. .	61,03	9	60,86

Dies giebt die Formel $\dddot{N} + 2\dddot{S}$, die sich von der von H. Rose, $= \dddot{N}\dddot{S}^2$, um 1 Atom Sauerstoff unterscheidet. Der französische Chemiker, geleitet von Dumas's Substitutions-Theorie, nach welcher 1 Atom $\dddot{N}$ ein Aequivalent für 1 Atom Sauerstoff ist, hält es für wahrscheinlicher, dass die Verbindung zusammengesetzt sei aus 1 Atom

wasserfreier Schwefelsäure und 1 Atom von einer anderen Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 4 Atome Sauerstoff und 2 Atome Stickstoff ersetzt ist $= \dddot{S} + \ddot{S}\ddddot{\bar{N}}$. Es kommt auf die Meinung und den Geschmack an, welche von diesen Formeln man als die natürlichste wählen mag.

Ich werde nun einige Bemerkungen über die beiden ungleichen analytischen Resultate hinzufügen. Es ist hier offenbar von einem und demselben Körper die Rede. Für De la Provostaye's Resultat sprechen folgende Umstände: Seine Analyse scheint, soweit sie aus der Mittheilung sich beurtheilen lässt, mit Sorgfalt ausgeführt worden zu sein, und er hat sowohl die Quantität des *Schwefels* als auch die des Stickstoffs bestimmt, wiewohl die Bestimmung des letzteren bei 4 Analysen nur ein Mal glückte und drei Mal mislang. Aus Rose's Versuchen kann hier noch der Umstand hinzugefügt werden, dass der neue Körper mit Alkohol salpetrigsaures Aethyloxyd bildet, wobei man nicht einsieht, wie die salpetrige Säure gebildet werden konnte, wofern nicht schweflige Säure hinzukam, worüber jedoch nichts angeführt worden ist.

Für Rose's Formel sprechen dagegen noch stärkere Gründe, nämlich: 1) Die Bereitungsmethode, bei welcher der Sauerstoffgehalt der Luft, welcher sich im Anfange der Operation in dem Apparate befinden konnte, und von dem man annehmen könnte, dass er als Bestandtheil in die Verbindung eingegangen wäre, so geringe ist, dass er nicht in Betracht kommen kann. Dasselbe gilt von A. Rose's Bereitung desselben

Körpers aus $\dddot{N}$ und $\dot{H}\dddot{S}$; 2) A. Rose's Reactions-Versuche, welche ausweisen, dass nach dem Austreiben des Stickoxyds durch Wasser und gelindes Erhitzen keine Spur von Salpetersäure mehr zurückgeblieben ist, und 3) H. Rose's Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure darin, wobei von 4 Versuchen das Mittelresultat 71,64 Procent (das niedrigste = 68,94 und das höchste = 74,73 Procent) erhalten wurde, und die nach seiner Formel berechnete Quantität = 72,67 beträgt, während dagegen der französische Chemiker nicht mehr als 67,715 Procent Schwefelsäure (oder genau die theoretische Quantität nach seiner Formel) erhalten hat, was sich leicht aus der grossen Neigung dieses Körpers, sich mit Wasser zu verbinden, und aus der Schwierigkeit, ihn für die Analyse unverändert zu wiegen, erklären lässt.

A. Rose und De la Provostaye nehmen an, dass der krystallisirte Körper, welcher bei der Schwefelsäure-Fabrikation gebildet wird, und worin man bei seiner ersten Entdeckung die richtige Theorie dieser Fabrikation zu finden glaubte, nichts anderes ist, als gerade der jetzt in Frage stehende Körper, dessen Bildung jedoch, wenn er auch durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Dämpfe von Salpetersäure oder salpetriger Säure entsteht, dabei ein ganz unwesentliches Nebenproduct ist.

Krystallisirte Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Wasser.

Wöhler*) hat angegeben, dass sich in einem gebogenen Rohr, in dessen einem Ende Schwefelwasserstoff condensirt worden war, entwickelt durch freiwillige Zersetzung von Wasserstoff-Bi-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 125.

sulfuret, nach einem Jahr farblose Krystalle gebildet hatten, die, als die äusserste Spitze des Rohrs in Folge einer Explosion abgeschlagen wurde, auf der Innenseite des Glases zurückblieben, aber darauf in kurzer Zeit unter heftiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff verschwanden. Es glückte ihm auch, durch Sättigung eines bis zu — 18° abgekühlten Alkohols mit Schwefelwasserstoff solche Krystalle darzustellen. Auch wurden sie bei derselben Temperatur erhalten, wenn wasserhaltiger Essigäther mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wurde, aber sie verschwanden stets, so bald sich die Temperatur einige wenige Grade über — 18° erhöhte.

Phosphor. Stoffe, welche sein Leuchten in der Luft verhindern.

Bekanntlich leuchtet Phosphor nicht in einer Luft, die verschiedene Stoffe, selbst nur in geringer Menge abgedunstet enthält, wie z. B. Aether, Naphta, Terpenthinöl, Schwefelwasserstoff, ölbildendes Gas und Chlor. Vogel d. J. *) hat deren Anzahl mit Schwefelkohlenstoff, Kreosot, Eupion und schwefliger Säure vermehrt. Eine Einmischung von Brom in der Luft zeigte sich dem Leuchten des Phosphors nicht hinderlich. Die Anwendung des Phosphors als ein Mittel, Sauerstoffgas aus einem Gasgemisch absorbiren zu lassen, wird durch dieses Verhalten immer unzuverlässig.

Der weisse Phosphor.

Ich habe bereits in den Jahresberichten 1834, S. 70, und 1839, S. 102, die Versuche angeführt, welche mit der weissen Phosphormasse angestellt worden sind, die sich bei langer Aufbewahrung des Phosphors unter Wasser bildet, besonders

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 391.

wenn er dabei gleichzeitig von Sonnenlicht getroffen wird. Pelouze fand, dass sie mit Wasser verbundener Phosphor sei. H. Rose zeigte, dass dieses Wasser hyproscopisches und dass die Masse Phosphor in einer anderen Modification sei, und Mulder fand, dass Phosphoroxyd, der Einwirkung von Phosphorwasserstoff ausgesestzt, sich in einen eben so beschaffenen weissen Körper verwandelt, woraus er den Schluss zog, dass derselbe eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff in einem solchen Verhältniss sei, dass er im luftleeren Raume über Schwefelsäure zersetzt werde und Wasser liefere mit Zurücklassung von Phospher. Marchand*) hat diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen und hat gezeigt, dass Rose's Angabe die richtige ist, dass sich aber die von Mulder hervorgebrachte Verbindung, die dem weissen Phosphor zwar vollkommen ähnlich ist, beim Erhitzen ganz verschieden verhält. Aber er hat nicht die Erscheinungen speciell angegeben, welche bei diesem Erhitzen hervorgebracht werden.

Wasserhaltige Phosphorsäure.

Peligot**) hat die Verbindungen der Phosphorsäure mit Wasser untersucht. In einer Flasche mit syrupdicker Phosphorsäure hatte sich nach langer Zeit an der Oberfläche derselben eine Schicht von Krystallen und auf dem Boden eine körnig krystallinische, dem Traubenzucker ähnliche Masse gebildet. Die dazwischen befindliche Schicht von syrupdicker Säure hatte ein specifisches Gewicht von 1,7. Diese beiden Krystallisationen

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 506.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, pag. 206.

wurden vorsichtig gesammelt, von der flüssigen Säure befreit und auf unglasirtes Porcellan gelegt unter der Luftpumpe getrocknet. Dann wurden gewogene Quantitäten davon mit ebenfalls gewogenen Quantitäten Bleioxyd, die grösser waren als zur Sättigung der Säure erforderlich war, verbunden und die Verbindung zur Befreiung von Wasser geglüht. Die obere regelmässige Krystallschicht gab bei zwei übereinstimmenden Versuchen 28,4 Procent Wasser, was $\dot{H}^5\ddot{\ddot{P}}$ entspricht, indem diese Formel 27,442 Procent Wasser voraussetzt; die untere körnige Schicht gab bei drei Versuchen 22,2, 23,2 und 23,7 Procent Wasser. Das letzte von diesen Resultaten entspricht der Formel $\dot{H}^5\ddot{\ddot{P}}^2$, aber da bei diesen Versuchen immer ein *Fehler* darin liegen muss, dass die syrupförmige Säure aus der körnigen Masse nicht vollkommen abgeschieden werden konnte, so können diese Versuche unmöglich nur die theoretische Quantität Wasser gegeben haben, woraus dann wiederum folgt, dass diese körnigen Krystalle die am nächsten dazu passende Verbindung $\dot{H}^2\ddot{\ddot{P}}$ enthalten haben müssen, in welcher die theoretische Wasserquantität = 20,136 Procent ist. Es ist zu bedauern, dass nicht auch die syrupdicke Säure, deren Wassergehalt auf einen bestimmten Verbindungsgrad gekommen sein musste, nachdem sich daraus die Krystalle abgesetzt hatten, untersucht worden ist.

Wasserfreie Phosphorsäure, versetzt mit ein wenig Wasser und Salpetersäure gab, nachdem sie darauf gelinde geglüht worden war, bei vier Versuchen, 12,3 bis 13,1 Procent Wasser, was er

der Formel $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ entsprechend betrachtet, die 10,94 Procent Wasser voraussetzt. Peligot fügt hinzu, dass er nicht erklären könne, weshalb seine Versuche einen Ueberschuss von Wasser gegeben hätten, da es unmöglich während der Wägung aufgesogen worden sein könne. Inzwischen ist es klar, dass die Ursache davon darin liegt, dass es niemals glückt, die Verbindung, welche man hat, von der nächsten mit grösserem Wassergehalt, vollkommen zu befreien.

Schwefelphosphor.

Dupré*) hat zwei Verbindungen von Schwefel und Phosphor in bestimmten Verhältnissen dargestellt. Seine Methode, sie zu verbinden, besteht darin, dass er sie unter einer Schicht von rectificirtem und über Chlorcalcium getrocknetem Petroleum in bestimmten Verhältnissen zusammenschmilzt. Auf gleiche Weise gereinigtes Terpenthinöl kann nicht dazu angewendet werden, weil es durch die Einwirkung des Phosphors eine Veränderung erleidet, die nicht mit dem Petroleum stattfindet. Wird das Gewicht von 1 Doppelatom reinen Phosphors mit dem Gewicht von 1 Atom reinen Schwefels zusammengeschmolzen, so erhält man $\acute{P}$, welches bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüssig, hellgelb, halbdurchsichtig und klebend ist, an der Luft raucht und im Dunkeln leuchtet, aber schwächer wie Phosphor. Er hat ein specifisches Gewicht von 1,80, erstarrt, wenn man ihn lange bei — 19° erhält, worauf er aber nicht eher wieder flüssig wird, als bis die Temperatur zwischen + 5° und + 6° gestiegen ist. Er entzündet sich in der Luft leicht bei geringer

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 435.

Temperatur-Erhöhung, lässt sich unter Petroleum recht gut aufbewahren, wird aber unter Wasser oxydirt.

Nimmt man bei seiner Bereitung mehr Schwefel, so schiesst aus der Verbindung allmälig ein krystallisirter Körper an, der abgeschieden werden kann, wenn man ihn unter Petroleum zwischen sämischem Leder auspresst. Diese Krystalle haben richtige Durchgänge. Nimmt man das Gewicht von einem einfachen Atom Phosphor und das von 3 Atomen Schwefel, so erhält man nur die krystallisirende Verbindung, aber es glückt selten, diese regelmässig krystallisirt zu erhalten, wenn nicht die Krystallisation äusserst langsam vor sich geht. Man erhält sie aber leicht in regelmässigen Krystallen, wenn z. B. 10 Grammen Schwefel und 15 Grammen Phosphor zusammengeschmolzen und sehr langsam erkalten gelassen werden. Es bilden sich dann hellgelbe, durchsichtige Krystalle von 2,02 specif. Gewicht, die in der Luft schwach rauchen und viel schwächer als Phosphor leuchten. Ihr Schmelzpunkt ist höher als $+ 80^0$ und sie sind bei $+ 100^0$ noch nicht völlig flüssig. Bei dieser letzteren Temperatur lassen sie sich auch in der Luft entzünden. Auf Wasser sind sie ohne Wirkung. Bei der Analyse mit Schwefelsäure, wovon das Einzelne nicht mitgetheilt worden ist, wurden sie aus $P + 3S = \overset{'''}{P}$ zusammengesetzt gefunden.

Hierbei mag bemerkt werden, dass Mitscherlich*) die Krystalle, welche sich aus dem flüssigen Schwefelphosphor absetzen, als reinen Phos-

*) Dessen Lehrbuch der Chemie, I, p. 52.

phor beschrieben hat, der ganz die Form besitzt wie die Krystalle, welche sich aus einer Auflösung des Phosphors in Chlorphosphor und aus einer gesättigten Auflösung des Phosphors in warmen Petroleum absetzen. Sind Dupré's Angaben über specifisches Gewicht, Schmelzbarkeit, hohen Entzündungspunkt, u. s. w. richtig, so sind seine Krystalle nicht reiner Phosphor, sondern eine Schwefelverbindung gewesen. Dann aber müssen Mitscherlich's Krystalle aus einem Schwefelphosphor erhalten worden sein, welcher mehr Schwefel, als P^2S, enthielt. Aber er giebt an, dass sie aus einer unter Wasser zusammengeschmolzenen Verbindung von 2 Theilen Phosphor und 1 Theil Schwefel, was auf das Genaueste 1 Atom von jedem entspricht, erhalten worden waren. Diese Frage muss also durch eine Untersuchung entschieden werden.

Chlor. Arsenikgehalt der Chlorwasserstoffsäure.

Wittstein *) hat auf den Arsenikgehalt der im Handel vorkommenden Salzsäure aufmerksam gemacht. Er fällte diese mit Schwefelwasserstoff und erhielt aus 25 Pfund (das Pfund zu 18½ Unze) 294 Gran Schwefelarsenik, entsprechend 1⅙ Gran arseniger Säure auf die Unze. Hierbei kann jedoch erinnert werden, dass viel von dem erhaltenen gelben Niederschlage Schwefelzinn sein konnte, da es sehr oft der Fall ist, dass die Säure, welche man mit Sorgfalt rein darzustellen sich bemüht, Zinnchlorid enthält, welches sich in der Vorlage, durch welche das Gas geleitet wird, in Gestalt eines krystallinischen Anflugs zeigt, bevor sich darin etwas condensirt hat. Aber aus

*) Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 323.

demselben Grunde, wie die Salzsäure zinnhaltig erhalten wird, kann man sie auch arsenikhaltig bekommen, wenn nämlich die Schwefelsäure diese Metalle enthielt, was oft der Fall ist. Wittstein hat eine einfache Methode angegeben, um aus einer solchen Salzsäure den Arsenikgehalt wegzunehmen, die besonders im Grossen anwendbar ist. Man giesst Quecksilber in die Säure und schüttelt diese damit 14 Tage lang zwei bis dreimal täglich gut um. Das Quecksilber veranlasst dann die Absetzung eines schwarzbraunen Pulvers, welches die bekannte Verbindung von Quecksilber, Arsenik und Chlor ist (deren Zusammensetzung im Jahresb. 1841, S. 178, angeführt wurde). Dabei wird die Salzsäure quecksilberhaltig, indem sie Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, welches aber, wenn man noch einige Zeit stehen lässt und sie dabei oft umschüttelt, in Gestalt von Chlorür daraus niederfällt.

Fluor.

Knox *) hat einen neuen Versuch zur Isolirung des Fluors gemacht, aber auch dieses Mal ohne Resultat, wiewohl er selbst ihn als geglückt betrachtet. Er versuchte Fluorwasserstoffsäure, die er für wasserfrei hielt, durch einen elektrischen Strom zu zersetzen. Zum — Leiter bediente er sich eines Platindrahts und zum + Leiter wendete er Kohle an, die vorher mit Salzsäure und darauf mit Fluorwasserstoffsäure ausgekocht worden war, befestigt an Platin. Das Gefäss war von Flussspath und mit einem Stöpsel von Flussspath versehen, durch welchen die Leiter durch eigne Löcher eingeführt wurden. In dem Gefässe war

*) L. and E. Phil. Mag. XVI, p. 192.

Lackmuspapier und ein Goldblatt aufgehangen. Es wurde eine Säule von 60 Paaren (a constant battery) 15 Stunden lang dadurch entladen. Die Gase scheinen durch das Loch des Stöpsels herausgetreten zu sein. Er giebt an, dass sie farblos gewesen seien. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gefäss geöffnet und der Oeffnung desselben ein brennender Körper genähert, wodurch Explosion erfolgte. Das Lackmuspapier war gebleicht und das Goldblatt zusammengeschrumpft, hier und da wie zu kleinen Kugeln. Nach allem diesen wissen wir dennoch nichts über das Fluor im isolirten Zustande.

Brom.

Rammelsberg *) hat vergeblich versucht, unterbromige Säure und Ueberbromsäure darzustellen. Dabei hat er verschiedene bromsaure Salze studirt, deren genauere Beschreibung jedoch noch nicht mitgetheilt worden ist. Er beobachtete das merkwürdige Verhalten des bromsauren Ammoniaks, dass es, sich selbst überlassen, ohne äussere Veranlassung in kurzer Zeit mit heftiger Explosion zersetzt wird.

Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure.

Im Allgemeinen konnte man bisher die Bromwasserstoffsäure nur auf Umwegen durch kostbare Processe darstellen, die die Säuren häufig mit vielem Wasser verdünnt liefern. Glover **) hat gezeigt, dass diese Säuren, eben so wie Salzsäure, mit Schwefelsäure bereitet werden können, wenn man nur Brombarium und Jodbarium anwendet. Deville ***) hat gezeigt, dass man gasförmige

*) Monats-Bericht der K. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Decbr. 1840, S. 245.

**) L'Institut, 1840, p. 387.

***) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 46.

Jodwasserstoffsäure gleichmässig und bequem entwickeln lassen kann, wenn man aus Phosphor und Jod, in gewöhnlichen Proportionen, mit wenigem Wasser eine so concentrirte flüssige Säure bereitet, wie möglich ist, und diese auf ein neues Gemisch von Phosphor und Jod giesst, wobei sich dann das Jod in der Säure auflöst und, so bald diese nichts mehr aufnehmen kann, eine langsam fortgehende Entwickelung von Jodwasserstoffsäuregas beginnt, die erst gegen das Ende der Beihülfe von Wärme bedarf, wobei man gleichzeitig $PH^3 + J$ sublimirt bekommt. Man muss den Apparat so einrichten, dass man sich keiner Körke bedient, sondern Cautschuckröhren, weil die Säure von den Körken absorbirt wird und diese dabei sich in einen schwarzen Brei verwandeln.

Jod. Verbindung mit Stickstoff.

Ich habe im Jahresbericht 1840, S. 210, die Versuche von Millon angeführt, auf deren Grund derselbe es für wahrscheinlich hielt, dass das, was wir als Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom und Jod betrachten, Wasserstoff enthalte und Verbindungen des Amids mit Salzbildern seien. Marchand *) hat darüber einen Versuch mit Jodstickstoff auf die Weise angestellt, dass er ihn nach dem Auswaschen im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknete und ihn dann, unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln, in kleinen Portionen nach einander unter einer grossen trocknen Glasglocke, die von der Unterlage ein wenig entfernt stand, explodiren liess. Die durch die Explosion hervorgebrachten Producte sammeln sich dann auf der Innenseite der

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 1.

Glocke an. Aber der Versuch ist gefährlich und erfordert die grösste Vorsicht, wenn nicht die Glocke zerschlagen werden soll. Besteht der Jodstickstoff nur aus Jod und Stickstoff, so kann sich natürlicherweise nur Jod auf der Innenseite der Glocke ansammeln, aber das hier Angesammelte enthielt unbestreitbare Spuren von Jodammonium, woraus also folgt, dass Wasserstoff ebenfalls ein Bestandtheil des Jodstickstoffs ist. Die wahrscheinlichste Formel für seine Zusammensetzung ist dann, dass er ein Jodamid ist $= NH^2J$, welches in 100 Theilen aus 88,66 Jod, 9,94 Stickstoff und 1,40 Wasserstoff besteht. Eine solche Zusammensetzung giebt allerdings eine Erklärung von der gewaltsamen Detonation dieser Körper, indem diese dann nicht in der Trennung von zwei einfachen Körpern besteht, sondern in einer gewaltsamen Veränderung, welche in einer auf grösserer Affinität beruhenden Umsetzung von drei Elementen nach anderen Verhältnissen besteht. Inzwischen ist es noch nicht an der Zeit, diese Frage als mit aller Sicherheit beantwortet zu betrachten. Wir werden weiter unten sehen, dass Stickstoff, ohne Wasserstoff, die Eigenschaft besitzt, sich mit mehreren Metallen zu verbinden, und dass diese Stickstoffmetalle bei einer gewissen Temperatur mit Explosion in Stickgas und Metall zersetzt werden. Besitzt also der Stickstoff die Eigenthümlichkeit, sich aus seinen Verbindungen mit verschiedenen einfachen Körpern augenblicklich durch die ganze Masse hindurch mit Feuererscheinung loszureissen, so kann dies vielleicht auch seinen Verbindungen mit Salzbildern angehören. Aber dann wird es nothwendig mit grösserer Sicherheit

zu bestimmen, ob in diesen Verbindungen wirklich Wasserstoff enthalten ist.

Toskanische Borsäure.

Wittstein *) hat mit der im Handel vorkommenden toskanischen Borsäure eine Analyse vorgenommen und darin gefunden:

Krystallisirte Borsäure, $\dot{H}^3\ddot{B}$,	. . .	76,494
Schwefelsaures Manganoxydul	. . .	Spuren
— Eisenoxyd	. . . . .	0,365
Schwefelsaure Thonerde	. . . . .	0,320
— Kalkerde	. . . . .	1,018
— Talkerde	. . . . .	2,632
Schwefelsaures Ammoniak	. . . . .	8,508
— Natron	. . . . . .	0,917
— Kali	. . . .	0,369
Chlorammonium	. . . .	0,298
Schwefelsäure verbunden mit Borsäure		1,322
Kieselsäure	. . . .	1,200
Krystallwasser in den Salzen	. . . .	6,557
Organische Stoffe	. . . .	Spuren
		100,000

Bereitung der reinen Borsäure.

Zur Darstellung der Borsäure wird gewöhnlich die Zersetzung des Boraxes mit Schwefelsäure vorgeschrieben, aber es ist ebenfalls bekannt, dass diese Borsäure eine Portion Schwefelsäure gebunden enthält. Wackenroder **) hat daher folgende bessere Bereitungsmethode angegeben: Man löst 40 Theile Borax in 100 Theilen kochenden Wassers und vermischt die warme Lösung mit 25 Theilen Salzsäure. Die beim Erkalten daraus anschiessende Säure wird auf ein Filtrum genommen, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen,

*) Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 145.

**) Archiv der Pharmacie, XXI, p. 316.

abtropfen gelassen, in wenigem kochenden Wasser wieder aufgelöst und umkrystallisirt, die Krystalle mit wenigem Wasser gewaschen und ausgepresst. Die Mutterlauge und das Waschwasser liefern nach dem Verdunsten noch ein wenig Borsäure, die eben so gewaschen und umkrystallisirt wird. Die trockne Borsäure enthält noch eine Spur freier Salzsäure, welche mit einem Theil des Wassers weggeht, wenn man sie bei + 106° fatisciren lässt. Dann ist sie rein.

Kohlenstoff. Atomgewicht desselben.

Ich führte im Jahresberichte 1840, S. 622, die vorhandenen Veranlassungen an, welche die Richtigkeit des bisher angenommenen Atomgewichts vom Kohlenstoff in Frage stellen, und S. 213 einige Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit L. Svanberg über die Zusammensetzung des kohlensauren und oxalsauren Bleioxyds angestellt habe, zufolge welcher das daraus abgeleitete Atomgewicht des Kohlenstoffs so nahe mit dem vorher angenommenen übereinstimmte, dass dieses fast genau die Mittelzahl von den von uns erhaltenen analytischen Resultaten ausmachte. Dieser Gegenstand ist nachher wieder von Dumas und Stass aufgenommen worden. Das Historische von der Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff ist folgendes: die auf das Studium des specifischen Gewichts zusammengesetzter Gase gegründeten Betrachtungen weisen aus, dass das Kohlensäuregas 1 Volum Sauerstoffgas enthalten muss; das, was bei einer bestimmten Temperatur und Pression ein bestimmtes Volum Kohlensäuregas mehr wiegt, als 1 Volum Sauerstoffgas, ist also Kohlenstoff. Die ersten Wägungsversuche mit diesen Gasen, welche zur Berechnung des

Atomgewichts vom Kohlenstoff angestellt worden sind, waren von Biot und Arago, welche das specifische Gewicht des Sauerstoffgases = 1,10359 und das des Kohlensäuregases = 1,51961 gefunden hatten. Das danach bestimmte Atomgewicht des Kohlenstoffs fiel mit der Annahme, dass die Kohlensäure = C + 2O ist, zu 75,33 aus *).

Zu jener Zeit, 1818, waren die Atomgewichte von Stickstoff und Wasserstoff noch nicht so genau bestimmt, wie ich wünschte und wie ich glaubte dass sie werden könnten. Wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs nach Biot's und Arago's specifischem Gewicht für Sauerstoffgas und Wasserstoffgas berechnet, so fiel es zu 6,6338 aus; aber als ich eine bestimmte Menge Kupferoxyd mit Wasserstoffgas reducirte und das Wasser in einem gewogenen Rohr, welches grobes Pulver von geschmolzenem Chlorcalcium enthielt, aufsammelte und sein Gewicht bestimmte, so erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff, welcher das Kupfer verloren hatte, erhalten werden musste, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs so gross wäre. Diese Umstände veranlassten bei mir die Vermuthung, dass die Wägungen dieser Gase nicht den äussersten Grad von Präcision erreicht hätten. Aber ich konnte nicht darüber arbeiten, weil mir die dazu nöthigen Instrumente fehlten, welche auch zu jener Zeit hier nicht einmal anzuschaffen waren. Aus diesem Grunde vereinigte ich mich im Frühjahr 1819, während meines Aufenthalts in Paris, mit Dulong, über dessen ausgezeichnete Geschicklichkeit und Genauig-

---

*) Mein Lehrb. der Chemie, III, p. 109.

keit nur ein Urtheil herrschte, um die Atomgewichte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff genauer zu bestimmen. Berthollet öffnete uns sein Laboratorium zu Arceuil und gestattete uns den Gebrauch derselben Instrumente, deren sich vorher Biot und Arago zu demselben Zweck bedient hatten. Die specifischen Gewichte, welche wir für Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäuregas fanden, wichen von denen von Biot und Arago gefundenen nicht sehr ab, ich stelle ihre und unsere Resultate hier neben einander:

	Sauerstoffgas	Wasserstoffgas	Stickgas	Kohlensäuregas
D. u. B.	1,10260	0,0688	0,9757	1,5245
B. u. A.	1,10359	0,0732	0,96913	1,5196.

Wenn diese Unterschiede davon herrühren, dass die bei unseren Versuchen gefundenen Zahlen genauer sind, als die unserer nächsten Vorgänger, so gebührt das Verdienst ganz und gar Dulong. Diese Art von Versuchen war für mich neu und ich arbeitete dabei wie ein Lehrling neben seinem Meister. Bei Vergleichung des durch directe Versuche gefundenen Atomgewichts des Wasserstoffs, nämlich durch Wägung des von einer bestimmten Gewichtsmenge Sauerstoff gebildeten Wassers (durch Reduction von gewogenem Kupferoxyd), wurde dieselbe Zahl erhalten, wie die aus dem specifischen Gewicht des Wasserstoffgases abgeleitete. Die daraus abgeleiteten Atomgewichte für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sind seitdem als den absolut richtigen Zahlen so viel wie möglich sich nähernd angenommen worden.

Als bei den, mit sehr kohlenstoffreichen orga-

nischen Stoffen, besonders mit Naphtalin, angestellten Analysen die bei denselben erhaltenen Producte, Kohlensäure und Wasser, nach diesen Atomgewichten auf Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet wurden, bekam man in mehreren Fällen ein grösseres Gewicht, als das des angewandten Naphtalins war. Dieser Umstand veranlasste Dumas 1838 zu der Erklärung, dass die Ursache davon darin liege, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu gross angenommen sei, und dass es von 76,438 auf 75,9 oder höchstens auf 76,0 reducirt werden müsse, wodurch der erwähnte Gewichts-Ueberschuss verschwinden werde. Ich habe im Jahresberichte 1840, S. 213 und 621, die Umstände angeführt, welche die Vermuthung veranlassten, dass dieser Ueberschuss einen anderen Grund haben könne, der in der analytischen Methode selbst verborgen sei, und halte dies hier zu wiederholen für überflüssig. Aber ich hielt es doch für nöthig, die in Anregung gebrachte Frage auf experimentellem Wege zu prüfen, und betrachtete das kohlensaure und oxalsaure Bleioxyd für am geeignetsten zu diesem Zweck, weil diese Verschiedenheit in dem Gewicht des Atoms vom Kohlenstoff eine auf der Wage bestimmbare Ungleichheit in dem Gewichtsverluste dieser Salze beim Glühen hervorbringen müsste. Ich habe angeführt, dass dies nicht der Fall war.

Im Verlauf des Jahrs 1840 hat Dumas in Gesellschaft von Stass*) die Frage über das Atomgewicht des Kohlenstoffs wieder aufgenommen und dasselbe durch directe Versuche zu bestimmen ge-

*) L'Institut, 1840. Nr. 365, p. 429.

sucht, indem er den zu verbrennenden Kohlenstoff und die davon erhaltene Kohlensäure wog; diese Versuche haben einstimmig das Resultat gegeben, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur 75,00 ist.

Ihre Versuche werden so angestellt, dass eine bestimmte Gewichtsmenge Kohle (natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Diamant) verbrannt würde. Die Kohle wurde in einem kleinen, ebenfalls dem Gewichte nach bestimmten, länglichen Porcellangefässe in ein Porcellanrohr eingeschoben, durch dieses, nachdem es bis zum Glühen erhitzt worden war, reines und trocknes Sauerstoffgas geleitet, und das gebildete Kohlensäuregas in einem Rohr aufgefangen, welches mit kleinen, in Kalihydrat eingetauchten Stücken von Bimstein gefüllt war, durch deren Zwischenräume das Gas, so zu sagen, hindurchfiltrirt wurde. Das überflüssige Sauerstoffgas setzte darin alle Kohlensäure ab und die Gewichtszunahme des Rohrs wies die Quantität von gebildeter Kohlensäure aus. Da bei dem Verbrennen des Graphits leicht Kohlenoxyd gebildet werden konnte, so wurden durch vorheriges langes Glühen oxydirte Kupferdrehspäne in das Rohr so eingelegt und glühend erhalten, dass das Gas sie durchströmen und das darin befindliche Kohlenoxyd verbrannt werden musste. Das Sauerstoffgas war über Kalkmilch aufgefangen, und wurde durch ein mit in kaustisches Kali getauchten Bimsteinstücken gefülltes Rohr, darauf zur völligen Austrocknung durch Stücke von trocknem kaustischem Kali und endlich durch mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke geleitet.

Die Versuche gaben folgende Zahlenresultate:

	Verbrannte Kohle	Erhaltene Kohlensäure	Verhältniss des Sauerstoffs zur Kohle.	
Natürlicher Graphit	1,000	3,671	200	74,875
	0,988	3,660	—	75,125
	0,994	3,645	—	74,975
	1,216	4,461	—	74,950
	1,471	5,395	—	74,975
Künstlicher Graphit	0,992	3,642	—	74,875
	0,998	3,662	—	74,925
	1,660	6,085	—	75,025
	1,465	5,365	—	75,125
Diamant	0,708	2,598	—	74,925
	0,864	3,1675	—	75,000
	1,219	4,465	—	75,100
	1,232	4,519	—	75,000
	1,375	5,041	—	75,001
			Mittelzahl	=75,005.

Die Uebereinstimmung dieser Versuche ist ganz vortrefflich. Von 5 mit Diamanten angestellten Versuchen haben drei vollkommen dasselbe Resultat gegeben, nämlich genau 75 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs. Es konnte mithin scheinen, als sei das Atomgewicht durch so übereinstimmende Resultate von 14 Versuchen entschieden; aber bevor es angenommen werden kann, müssen erst noch verschiedene Verhältnisse aufgeklärt werden, welche damit nicht übereinstimmen. Zu diesen zähle ich zunächst das specifische Gewicht des Kohlensäuregases. Berechnet nach diesem Atomgewicht des Kohlenstoffs, ist dasselbe = 1,5160. Der Unterschied ist nicht gross, aber einmal auf der Wage bestimmt, muss

gezeigt werden, ob er entweder die Folge eines bei der Wägung begangenen Fehlers ist (von der Einmischung eines fremden Gases kann er nicht herrühren, weil das Gewicht des Gases dadurch zu leicht ausfallen würde), oder ob die Kohlensäure, als eine bei höherem Druck condensirbare Gasart, gleichwie das Gas der schwefligen Säure, von dem Mariottischen Gesetz abweicht, was auch wohl möglich ist. Es muss durch die Analyse der kohlensauren und besonders der oxalsauren Salze contastirt werden können; denn ob das Atomgewicht der Oxalsäure 450 oder 452,875 ist, dürfte factisch zu entscheiden nicht schwer sein, und gewiss darf diese Frage nicht eher als entschieden betrachtet werden, als bis alle dahin gehörige Umstände unter sich übereinstimmen. Bei auf einerlei Weise angestellten Versuchen kann sich so leicht eine Veranlassung zu Beobachtungsfehlern einschleichen, die man nicht ahnet, und welche, wenn sie bei allen gleich einwirkt, die Resultate übereinstimmend macht, weil sie alle einen constanten Fehler haben.

Dumas und Stass haben bei ihren Versuchen zur Austrocknung des Sauerstoffgases concentrirte Schwefelsäure angewandt, nachdem das Gas schon durch Stücke von Kalihydrart ausgetrocknet worden war. Gewöhnlich nehmen wir an, dass die Schwefelsäure bei gewöhnlichen Luft-Temperaturen keine Tension habe, weil sie aus der Luft Wasser anzieht und sich verdünnt. Aber wie verhält sie sich in einem trocknen Gas? Faraday hat gezeigt, dass Quecksilber, dessen Kochpunct + 360° ist, über sich eine Schicht Quecksilbergas hat, in welcher Goldblätter amalgamirt

werden. Aber die Schwefelsäure kocht bei einer niedrigeren Temperatur (+ 326°), als Quecksilber, in einem trocknen Gas muss sie eine Tension haben, wie gering sie auch sein mag, und wenn das Gas auf die bei Dumas's und Stas's Versuchen angegebene Weise durch Schwefelsäure filtrirt wird, so muss, im Fall die Säure eine Tension hat, eine kleine Menge davon in dem Gas abdunsten, die, nach der ungleichen Temperatur, welche die Säure durch ihre grössere oder geringere Entfernung von dem Feuerheerd während eines mehrere Stunden lang fortgesetzten Versuchs erhalten hat, auf der Wage bemerkbar werden kann, da sie aus dem Gase durch das Kalihydrat aufgenommen wird. Davon wird dann die Folge, dass die verbrannte Kohle mehr Kohlensäure gegeben zu haben scheint, als sie wirklich hervorgebracht hat. Gewiss verdient es ausgemittelt zu werden, in wie weit die Schwefelsäure eine solche Fehlerhaftigkeit des Resultats veranlasst. Noch ein Umstand, der bei Versuchen von so delikater Beschaffenheit berücksichtigt zu werden verdient, ist folgender, welcher jedoch, wenn er einen Beobachtungsfehler veranlassen kann, dies in entgegengesetzter Richtung thut. Dumas und Stass haben zur Aufsammlung des Kohlensäuregases kleine, in eine sehr concentrirte Lauge von Kalihydrat getauchte Stücke von Bimstein angewandt, um dadurch eine sehr grosse Oberfläche von dem Hydrat zu erreichen. Diese Methode zur Erreichung des Zweckes ist von Regnault erfunden worden. Dabei kann jedoch das mit Kohlensäuregas gemischte Gas nur auf die Oberfläche des Hydrats wirken, weil die Bewegung der Flüssigkeit

durch ihre Einschliessung in die Poren des Steins verhindert wird. Sie bildet dann kohlensaures Kali an der Oberfläche, die Temperatur erhöht sich, das Wasser wird nicht mehr mit derselben Kraft zurückgehalten und kann in kleiner Menge in dem trocknen Sauerstoffgase, welches weggeht, abdunsten. Wenn das mit Kohlensäure noch nicht verbundene Kalihydrat im nächsten Stücke des Rohrs sehr concentrirt ist, so kann dieses allerdings das Vermögen haben, das Sauerstoffgas wieder zu trocknen, aber am sichersten wäre es in jeder Beziehung gewesen, das Sauerstoffgas zuletzt durch grobes Pulver von Kalihydrat, gewogen zugleich mit dem Uebrigen, streichen zu lassen. Möge man mich nicht beschuldigen, dass ich diese Bemerkungen über die von Dumas und Stass befolgte Methode darum mache, weil sie für das Atomgewicht des Kohlenstoffs eine andere Zahl gegeben hat, als aus den von Dulong und mir gemeinschaftlich angestellten Versuchen folgt, indem wir die specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und Kohlensäuregases bestimmten und sie daraus berechneten. Ich habe völlig dasselbe Interesse, wie jene Chemiker, jede andere Zahl anzunehmen, welche sich der richtigen Atomzahl besser nähert, aber ich wünsche dafür vorher so viele Garantieen, als erhalten werden können, dass sie auch die richtigere ist. Ich sollte glauben, dass jeder Chemiker dasselbe mit mir wünschen und hoffen wird, dass es mehrere unserer ausgezeichneteren Chemiker zum Gegenstande von Versuchen machen werden. Wiewohl Dumas in Betreff seiner Versuche selbst sagt: „Tout le monde com-

prendra quels soins minutieux, quelle religieuse attention nous avons porté dans une experience aussi capitale, aussi décisive" (Die ganze Welt wird leicht begreifen, welche minutieuse Sorgfalt, welche gewissenhafte Aufmerksamkeit wir auf eine eben so wichtige als entscheidende Untersuchung verwandt haben), so dürfte doch nicht geleugnet werden können, dass die Wissenschaft gewinnen würde, wenn dies bestätigt würde.

Dumas betrachtet dieses Resultat als eine vollständige Niederlage der Widersacher der Substitutions-Theorie, unter denen er mir den ersten Platz anweist. Es dürfte nicht unangemessen sein, wenn ich hier einige Proben von seiner Art sich darüber auszudrücken, anführe:

„Es ist ein aufmerksames Studium der Substitutions-Erscheinungen, welches mich auf die Entdeckung und Darlegung des hier in Frage stehenden Fehlers geführt hat. Die Formeln, welche für gewisse Körper aus dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs, so wie es Berzelius annimmt, abgeleitet worden sind, stimmen nicht mit dem Substitutions-Gesetz überein; entweder muss dieses Gesetz oder das von Berzelius angenommene Atomgewicht unrichtig sein. Seitdem diese Frage einmal vorgelegt worden war, wurde es eine Gewissenssache, alle Auswege zu ihrer Entscheidung aufzusuchen, und wir haben nichts versäumt, diese Entscheidung gegen Tadel zu sichern."

„Wir haben die ernstliche Wahl gehabt, die Substitutions-Theorie zu verwerfen, oder die wesentlichsten Elemente für das physische Studium der Gase und die Basen für alle unsere Atom-

Tabellen zu bezweifeln. Wir mussten uns daher auf Versuche stützen, welche nicht auf einer solchen vorhergehenden Zahlenbestimmung beruhen, die mit dem Versuche nicht im directen Zusammenhange steht."

„Wir haben in dieser Arbeit gezeigt, dass ein Fehler von ungefähr 2 Procent in Berzelius's Bestimmung der Quantität von Kohlenstoff liegt, welche das Verhältniss ausdrückt, in welchem sich die Kohle mit anderen Körpern verbindet. Dieser Fehler, einer der gröbsten, welcher, wie man hoffen muss, in den von den Chemikern angenommenen Atom-Tabellen zu berichtigen sein kann, lässt inzwischen keinen Zweifel über die Nothwendigkeit übrig, alle übrigen Zahlen mit Sorgfalt zu revidiren, welche die Atomgewichte der einfachen Körper ausdrücken. Wären sie alle so genau, wie man glaubt, so würde sich dieser Fehler im Atomgewicht des Kohlenstoffs schon längst gezeigt haben, er würde nicht nur bei den Analysen, welche täglich gemacht werden, bemerkt worden sein, sondern er würde sich auch bei den von Berzelius mit Sorgfalt angestellten Analysen zu erkennen gegeben haben, die ihn anzunehmen veranlassen, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs beibehalten werden müsse."

„Der einzige Schluss, welcher sich aus diesen letzteren Analysen ziehen lässt, besteht darin, dass die Zusammensetzung des Bleioxyds, auf welche sie sich gründen, ebenfalls schlecht bekannt sein möge. Alle diese Fragen müssen aufgeklärt werden, und wir werden uns von keinem dieser zahlreichen und beschwerlichen Versuche zurückziehen, zu welchem uns die Nothwendigkeit der

Revision der wichtigsten Analysen, welche unseren Speculationen zum Grunde liegen, verpflichtet."

Es wäre in der That zu wünschen, dass dies in etwas mehr als in blossen Worten bestehe, ausdrücklich hier beabsichtigt, meine Versuche in dieser Beziehung zu verhöhnen. Durch eine Revision wird die Wissenschaft immer gewinnen, wenn sie ohne Parteilichkeit und ohne von vorgefassten Meinungen geleitet zu werden gemacht wird.

Bei dieser Gelegenheit hat Dumas, veranlasst durch den Umstand, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs sehr nahe 6 Mal so gross ausgefallen ist, wie das des Wasserstoffs, eine bereits schon entschiedene Streitfrage wieder in Erinnerung gebracht, nämlich die, das die Atomgewichte aller Körper ganze Multipla von dem des Wasserstoffs seien, wie dieses in mehreren dieser Jahresberichte angeführt worden ist. Diese Hypothese ist englischen Ursprungs, Prout stellte die erste Vermuthung darüber auf, Thomson bemühete sich in einem grösseren Werke (an attempt to establish the first principles of chemistry 2 vol.), die Richtigkeit derselben darzulegen, und der grössere Theil der englischen Chemiker nahm sie als richtig an. Bei der Versammlung der englischen Naturforscher im Jahr 1832 fasste die chemische Abtheilung derselben den Beschluss, dass zur Entscheidung dieser theoretischen Frage Versuche angestellt werden sollten *), und dass Dr.

*) Report of the first and second meetings of the British Association for the advancement of Science. London 1833, pag. 116.

Turner ersucht werden solle, sich dieser Versuche zu unterziehen, der sie dann auch angestellt hat. Er berichtete nach Vollendung dieser Versuche, dass er zur Prüfung Blei, Silber, Barium und Chlor gewählt habe, dass seine Resultate „agree very closely with those of Berzelius" *) (sehr nahe mit denen von Berzelius übereinstimmten) und dass die Hypothese, dass alle Aequivalente Multipla in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, „is inconsistent with the best analyses wich chemists at present possess" (mit den besten Analysen, welche die gegenwärtige Zeit aufzuweisen hat, unvereinbar sei). Turner hatte jedoch in seinen früheren chemischen Schriften die Atomgewichte im Allgemeinen als Multipla von dem des Wasserstoffs angenommen. Dumas will nun wieder versuchen, ob nicht *er* beweisen könne, dass diese Ansicht richtig sei.

Als der vorstehende Artikel bereits im Druck war, erhielt ich Kenntniss von noch anderen Untersuchungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs, die ich sogleich hier nachfolgen lassen kann.

Baron Wrede hat eine Untersuchung über das specifische Gewicht des Kohlensäuregases unter ungleichem Druck vorgenommen. Dabei hat es sich gezeigt, dass dieses Gas, wie das der schwefligen Säure, die Eigenschaft hat, bei einem vermehrten Druck in einem grösseren Verhältniss zusammengedrückt zu werden, als die atmosphäri-

---

*) Report of the first and second meetings of the British Association for the advancement of Science. Londen 1833, pag. 571.

sche Luft, d. h., dass es nicht vollkommen dem Mariottischen Gesetze folgt. Es ist also klar, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs, so wie es aus dem specifischen Gewicht des Kohlensäuregases bei $0^{m},76$ Druck berechnet wird, zu hoch ausfällt. So lange das Gesetz, nach welchem sich das specifische Gewicht des Kohlensäuregases mit dem Druck verändert, noch nicht mit einer solchen Sicherheit bestimmt worden ist, wie Baron Wrede erreichen zu können hofft, kann mithin das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus dem specifischen Gewicht seines Gases nicht mit völliger Zuverlässigkeit berechnet werden. So viel hat sich jedoch schon mit Sicherheit herausgestellt, dass das Atomgewicht höher ist als 75,4, aber niedriger als 76.

Liebig und Redtenbacher haben auf einem anderen Wege das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen gesucht, nämlich durch Berechnung aus dem Silbergehalt inS ilbersalzen von verschiedenen organischen Säuren, welche leicht wasserfrei erhalten werden können und in welchen die Quantität von Silber mit völliger Sicherheit bestimmt werden kann. Es ist klar, dass wenn man weiss, wie viele Atome Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff mit jedem Atom Silber in dem Salze verbunden sind, durch Abziehen der Gewichtssumme der Atome von Wasserstoff und Sauerstoff das Gewicht der Kohlenstoffatome gefunden und danach das Gewicht von einem Atom des Kohlenstoffs berechnet werden kann. Sie haben die Güte gehabt mir eine tabellarische Uebersicht der Resultate von ihren Versuchen mitzutheilen, welche ich hier folgen lasse:

Gewicht des Salzes in Grammen	Gewicht des Silbers	Silber in Procenten	Gewicht von 4 Atomen Kohlenstoff	Atomgewicht des Kohlenstoffs
		Essigsaures Silberoxyd.		
4,8735	3,1490	64,615	302,745	75,686
7,5870	4,9030	64,624	302,458	75,615
6,4520	4,6950	64,623	302,465	75,616
5,7905	3,7415	64,614	302,758	75,689
4,1000	2,6490	64,610	302,905	75,726
		Mittelzahl	302,634	75,638
		Weinsaures Silberoxyd.		
3,8400	2,2770	59,297	302,824	75,706
2,7597	1,6365	59,299	302,704	75,676
3,2356	1,9183	59,287	303,135	75,799
5,4217	3,2147	59,293	302,964	75,741
0,9630	0,5710	59,295	302,939	75,735
		Mittelzahl	302,925	75,731
		Traubensaures Silberoxyd.		
5,2640	3,1210	59,290	303,104	75,776
9,2668	5,4945	59,292	302,994	75,749
4,6730	2,7705	59,287	303,184	75,796
1,6320	0,9675	59,283	303,354	75,838
6,5976	3,9113	59,284	303,325	75,831
		Mittelzahl	303,145	75,786.
		Aepfelsaures Silberoxyd.		
6,8730	4,2610	61,996	303,575	75,894
4,2635	2,6440	62,015	302,924	75,731
4,4305	2,7495	62,059	301,385	75,346
5,6490	3,5030	62,011	303,054	75,764
4,6820	2,9015	61,972	304,444	76,111
		Mittelzahl	303,141	75,785.

Die Mittelzahl von allen ist = 75,735. Ausserdem haben sie das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus meinen Analysen des weinsauren und des traubensauren Bleioxyds (K. V. Ac. Handl. 1830, p. 52 und 58) berechnet. Das erstere gibt 75,771 und das letztere 75,711. Hier sind also nicht weniger als 22 Analysen, die sämmtlich das Atomgewicht des Kohlenstoffs höher als 75 geben, und mit der Mittelzahl 75,735 übereinstimmen.

Hiernach will es scheinen, als wäre das Atomgewicht, zu welchem Dumas durch die Substitutions-Theorie geführt worden zu sein vorgiebt, von keinem grösseren Werth, als diese Theorie selbst.

Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser bei höherem Druck.

Soubeiran hat bemerkt, dass das Vermögen des Wassers, Kohlensäuregas einzusaugen, nicht im geraden Verhältniss mit dem Druck zunimmt, so dass es für jeden Atmosphären-Druck, mit dem das Gas hineingedrückt wird, kein neues Volum aufnimmt. Dies ist von Couërbe*) bestätigt worden, welcher fand, dass das Wasser bei 7 Atmosphären-Druck nur sein 5 faches Volum Kohlensäuregas enthält, und dass zu einem grösseren Gehalt ein noch viel grösserer Druck erforderlich ist. Couërbe vergleicht dies mit der Löslichkeit; noch bis zu 4 bis 5 Vol. wirkt die Löslichkeit und macht den Kohlensäuregehalt in dem Wasser dem Druck sehr nahe proportional. Das Wasser verliert beim Aufhören des Drucks Kohlensäuregas, bis von diesem nur noch 1 Volum übrig ist, aber der Champagnerwein verliert auf 4 Volumen nur ein halbes, was von der geringe-

*) Journ. de Pharmac., XXVI, p. 121.

ren Beweglichkeit der übrigen Bestandtheile des Weins herzurühren scheint, die der Tension des Gases nicht nachgibt.

Gasförmige Producte der Verbrennung von Kohlen in Schmelzöfen.

Bunsen*) hat die im vorigen Jahresberichte, S. 72, angeführten Versuche über die gasförmigen Producte der Verbrennung von Kohlen in Hohöfen fortgesetzt. Die früheren Versuche waren mit Holzkohlen angestellt, und diese nun mit Coaks, theils allein theils mit Holzkohlen vermischt, theils mit Holzkohlen, um die Ungleichheit der Producte zu vergleichen, wenn das Blasen mit kalter oder mit heisser Luft geschieht. Die zusammengefassten Resultate sind:

	Coaks mit heisser Luft.	Coaks mit $\frac{1}{6}$ Holzkohlen bei heisser Luft.	Holzkohlen mit heisser Luft.	Holzkohlen mit kalter Luft.
	Das Gas aus dem oberen Theil des Ofens gesammelt.			
Stickgas	68,45	68,31	66,94	67,97
Kohlensäuregas	11,81	10,62	10,67	7,41
Schwefligsaures Gas	1,55	1,07	0,87	0,86
Kohlenwasserstoffgas	2,63	2,81	3,49	3,77
Kohlenoxydgas	13,62	17,19	18,03	19,07
Wasserstoffgas	1,94	0,00	0,00	0,02
	Das Gas aus dem untersten Theil des Ofens gesammelt.			
Stickgas	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlensäuregas	21,03	23,42	18,30	20,11
Schwefligsaures Gas	1,04	1,12	0,48	0,21
Kohlenwasserstoffgas	1,47	5,86	2,07	0,53
Kohlenoxydgas	2,79	0,61	5,52	11,05
Wasserstoffgas	3,17	0,00	6,89	3,44

*) Poggend. Annal. L, p. 81 und 637.

Das in dem Ofen geschmolzene Erz war Mansfelder Kupferschiefer. Die schweflige Säure rührte theils von diesem, theils bei der Anwendung von Coaks zum Theil von dem Schwefelkiesgehalt der Kohle her.

Die allgemeineren Resultate, welche er aus diesen Versuchen zieht, sind folgende:

1. Der Brennwerth des aus dem Ofen weggehenden Gases steht, unter im Uebrigen gleichen Verhältnissen, im umgekehrten Verhältniss mit dem Kohlenverbrauch im Ofen.

2. Wenn das Volum der brennbaren Gase in dem Hohofen unter 20 Procent herabsinkt, so kann es nach dem Erkalten für sich nicht mehr als Brennmaterial benutzt werden.

3. Die Temperatur der Flamme dieser Gase ist 912°, aber die Entzündungs-Temperatur derselben ist ungefähr 979°.

4. Die Kohle, welche zur Wärme-Production realisirt wird, verhält sich zu der, welche dabei verloren geht, wie folgt:

	Realisirt	Verloren
Coaks mit erhitzter Luft	60,8 Prc.	39,2 Prc.
Coaks mit 1/5 Holzkohlen mit erhitzter Luft	58,8 —	41,2 —
Holzkohlen mit erhitzter Luft	56,2 —	43,8 —
Holzkohlen mit kalter Luft	50,4 —	49,6 —

Aus diesem Grunde geht beim Blasen mit kalter Luft fast die Hälfte der Kohle verloren, aber dagegen kann das dann gebildete Gichtgas durch seine Verbrennung eine Temperatur von 1097° hervorbringen.

Kohlenwasserstoff im Minimum.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 279 und 280, die Entdeckung an, welche Persoz und Pelouze, aber jeder für sich, gemacht hatten,

dass nämlich essigsaures Kali, mit einem gleichen Atomgewicht von den Hydraten des Kalis, Baryts oder Kalks der trocknen Destillation unterworfen, Kohlenwasserstoff im Minimum, CH^2, hervorbringt. In den Verhandlungen, welche über die Natur dieses Gases stattgefunden haben, hat man behaupten wollen, dass dasselbe von dem aus stehenden Wassern sich entwickelnden Sumpfgase dadurch verschieden sei, dass es sich anders gegen Chlor verhalte. Melsens*) hat jedoch gezeigt, dass das letztere mit Chlor ganz dieselbe Verbindung, CCl^2, giebt, welche Dumas mit dem Gas aus essigsaurem Kali mit Barythydrat erhalten hat.

Bildung des Cyans auf Kosten des Stickstoffs der Luft.

L. Thompson**) hat angegeben, dass, wenn 2 Theile Pottasche, 2 Theile Coaks oder Steinkohlen und 1 Theil Eisenfeilspäne in einem offenen Gefäss mit grosser Oberfläche heftig geglüht werden, Stickstoff aus der Luft absorbirt und Cyan in solcher Menge gebildet wird, dass die Operation eine reichlichere Ausbeute liefert, als mit Kohle und Thierstoffen. Mit 1 Pfund Pottasche erhielt Thompson 2⅘ Unzen reinen Berlinerblau's. Mit Holzkohlen gelingt der Versuch nicht, weil diese zu schnell verbrennen. Thompson hat darauf eine neue und vortheilhaftere Darstellungsmethode des Blutlaugensalzes gegründet, für welche ihn die Society of Arts in England mit ihrer goldenen Medaille belohnt hat.

Dies würde das erste Beispiel sein, wo ein Körper, so zu sagen auf Kosten des Stickstoffs

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, pag. 110.

**) Dingler's Polyt. Journ. LXXIII, p. 281.

der Luft verbrennt. Bekanntlich enthält das kohlensaure Kali, welches durch starkes Glühen von Cremor tartari erhalten wird, zuweilen ein wenig Cyankalium, welches man einem Rückhalt an Gluten in dem Salze zugeschrieben hat. Der Zusatz des Eisens bei diesen Versuchen bezweckt die leichtere Reducirung des Kali's. Ohne Eisen erhält man dasselbe Resultat, aber erst bei einer viel höheren Temperatur. Es bleibt jedoch noch die Frage zu entscheiden übrig, geben Coaks bei dieser Operation mehr Cyan, als ihrem eignen Stickstoffgehalt entspricht?

Schwefelcyan.

Parnell*) hat einige über das Schwefelcyan angestellte Versuche beschrieben, durch welche er zu beweisen sucht, dass das isolirte Schwefelcyan, welches durch Chlor aus Schwefelcyankalium gefällt wird (Jahresbericht 1831, S. 75), ein anderer Körper ist, als Schwefelcyan, und dass er als wesentlich Wasserstoff und Sauerstoff enthalte. Liebig hatte bei der Verbrennung desselben mit Kupferoxyd 3 bis 5,63 Procent Wasser vom Gewicht desselben erhalten **), aber er betrachtete den Wasserstoff, welcher die Bildung des Wassers veranlasst hatte, als unwesentlich. Im Uebrigen hatte er darin 55,84 bis 56,15 Schwefel gefunden. Parnell fand bei seiner Analyse 52,59 Schwefel, 20,06 Kohlenstoff, und 0,92 Wasserstoff, er nimmt, da der Verlust 26,43 keinem passenden Atomgewicht von Stickstoff entspricht, die folgende Zusammensetzung als wahrscheinlich an:

*) L. and. E. Phil. Mag. XVII, p. 249.

**) Poggend. Annal. XV, p. 557.

	Atome	Procente
Schwefel	12	53,27
Kohlenstoff . . .	12	20,24
Stickstoff	12	23,45
Wasserstoff . . .	6	0,83
Sauerstoff	1	2,21,

erkennt aber die Unvollkommenheit dieser Bestimmung an. Inzwischen dürfte die Frage über die genaue Natur dieses Körpers noch nicht als mit völliger Zuverlässigkeit gelöst anzusehen sein, wiewohl die grössere Wahrscheinlichkeit noch immer auf Liebig's Seite liegt, dass er Schwefelcyan ist, welches 55,09 Procent Schwefel und 54,91 Procent Cyan enthält, was in Betreff des Schwefelgehalts sehr nahe mit Liebig's Versuchen übereinstimmt. Parnell's Versuche beschäftigen sich vorzüglich mit der Verbindung, welche entsteht, wenn dieser Körper unter Beihülfe von Wärme in kaustischem Kali aufgelöst wird. Spielt das Schwefelcyan die Rolle eines Salzbilders, so kann es sich nicht mit einer Sauerstoffbasis verbinden, ohne dass nicht Sauerstoff frei wird, der auf den zusammengesetzten Körper einwirkt und ihn verändert. Drei Theile Schwefelcyan wurden mit 4 Theilen Kalihydrat und 20 bis 25 Theilen Wasser digerirt, bis alles zu einer rothgelben Flüssigkeit aufgelöst worden war, wozu am Ende Kochen erfordert wurde. Es bildete sich ein geringer schwarzer Rückstand, der abfiltrirt wurde. Aus dieser Lösung fällte Salzsäure oder Schwefelsäure einen citronengelben oder zuweilen einen etwas dunkeln gelben Körper, der mit Wasser wohl ausge-

waschen wurde. Dieser Niederschlag ist ein Gemisch von zwei Körpern, die durch Kochen mit Alkohol getrennt werden können, indem der eine sich darin auflöst, und es ist vorzüglich der in Alkohol lösliche, welcher der Gegenstand von Parnell's Untersuchung gewesen ist.

Er wird erhalten, wenn man den Alkohol bis fast zur Trockne abdestillirt, in Gestalt eines citronengelben, krystallinischen Pulvers, und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, welche er *Hydrothiocyansäure* genannt hat.

Diese Säure schmeckt sehr bitter und beissend, was aber nicht sogleich empfunden wird, verdickt den Speichel, und ihr Staub reizt zum Niesen. Kochendes Wasser löst 2,36 Procent auf, kaltes Wasser löst nicht 0,001 davon auf. Kochender Alkohol löst 14 Procent und kalter Alkohol nur 4 Procent davon auf. Die Lösung ist gelb und röthet Lackmuspapier, wenn der Alkohol davon weggedunstet ist. Holzalkohol löst ungefähr eben so viel auf. Beim Erhitzen in offener Luft brennt der Schwefel davon weg, wobei ein brauner Körper zurückbleibt, der beim starken Rothglühen auch verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert sie Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, und es bleibt derselbe braune Körper (unreines Mellon?) zurück. Bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, aus der sie durch Wasser gefällt wird. Auch Salzsäure löst ein wenig ohne Veränderung davon auf. Durch Salpetersäure wird sie zerstört. Verbindet sich mit Salzbasen zu gelben, nicht krystallinischen, meistens unlöslichen Sal-

zen, von denen die löslichen während der Verdunstung allmählig auf Kosten der Luft zersetzt werden.

Nach der von Parnell mit dieser Säure angestellten Analyse soll sie bestehen aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Schwefel	55,16	12	55,64
Kohlenstoff . . .	17,59	10	17,61
Stickstoff	20,37	10	20,42
Wasserstoff . . .	1,76	12	1,72
Sauerstoff (Verlust)	5,12	2	4,61.

Die rationelle Zusammensetzung dieser Säure betrachtet er $= Cy^5 S^{12} H^8 + 2\dot{H}$, und er hält sie für eine wasserhaltige Wasserstoffsäure von einem Schwefelcyan, dessen Schwefelgehalt grösser ist, als in dem gewöhnlichen. Bei ihrer Verbindung mit Basen soll sie ihren Wasserstoff gegen 4 Atome Metall auswechseln. Diese Ansicht von ihrer Natur scheint mir jedoch nicht besonders wahrscheinlich, da der Wassergehalt der Säure, nach den von ihm mit den Blei- und Silbersalzen angestellten Analysen, auch in diese eintreten würde.

Dieser Körper hat hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften vollkommene Aehnlichkeit mit dem von Liebig hervorgebrachten Körper, welcher beim Schmelzen des Schwefelcyankaliums in einem Strom von Salzsäuregas gebildet wird, und welcher nach einer Analyse von Woskresensky aus $C^2 N^2 S^3 H^2$ besteht, was Liebig als $Cy S^3 + H$ betrachtet. Er hat ihn *Acide persulfo-cyanhydrique* genannt *).

*) Traité de Chemie organique, par J. Liebig, p. 193.

Parnell giebt über die Salze dieser Säure an, dass sie, mit kaustischen Alkalien bereitet, nicht ohne alkalische Reaction dargestellt werden können, wiewohl die Salze selbst für sich vollkommen neutral sind. Sie sind gelb und die löslichen schmecken intensiv bitter. Kohlensaure Alkalien werden durch sie erst beim Kochen zersetzt. Von den Salzen der Alkalien hat er nur das *Ammoniaksalz* angeführt, welches erhalten wird, wenn man die Säure in kaustischem Ammoniak auflöst und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei eine neutrale, gelbe, extractähnliche Salzmasse zurückbleibt, die sich im Wasser löst mit Zurücklassung eines Theils der Säure. Das *Barytsalz* ist in Wasser löslich, was auch mit den Salzen von *Talkerde*, *Eisen*, *Mangan*, *Zink* und *Nickel* der Fall zu sein scheint, indem in den Lösungen der Salze davon kein Niederschlag entsteht, wenn sie mit einem löslichen Salz der neuen Säure vermischt werden. Das *Kupfersalz* ist ocherbraun, giebt bei der Destillation Cyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und lässt Schwefelkupfer zurück. Das *Bleisalz* ist ein gelber Niederschlag, der 51,96 Procent Blei und 38,93 Procent Schwefel enthält. Das *Silbersalz* ist ein gelber Niederschlag, der nach einer Weile schwarz wird, was beim Erhitzen sogleich geschieht. Aus dieser geschwärzten Verbindung kann die Säure jedoch unverändert wieder erhalten werden, wenn sie mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Diese Säure hat so grosse Verwandtschaft zum Silber, dass, wenn sich zugleich ein Chlorür mit in der Lösung befindet, das hier beschriebene Salz zuerst und

darauf erst Chlorsilber ausgefällt wird. Beim Kochen mit Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Er fand darin 15,8 Procent Schwefel, 70,78 Procent Silber und giebt dafür die Formel $Cy^5 S^{12} Ag^4 + 2\dot{H}$, welche 16,01 Schwefel und 70,14 Silber voraussetzt. *Quecksilberoxydulsalze* werden schwarz, *Quecksilberoxydsalze* so wie auch *Zinnchlorid* und *Platinchlorid* gelb gefällt.

Der gleichzeitig mit der Säure gebildete und gefällte, in Alkohol unlösliche Körper ist braun und wurde nicht weiter untersucht; aber es zeigte sich, dass er ein intermediäres Product der Metamorphose des Schwefelcyans ist, und dass er beim Kochen mit Kalihydrat noch mehr von der neuen Säure giebt mit Zurücklassung derselben schwarzen Flocken, welche bei der Bereitung der ersten Lösung abfiltrirt wurden, und welche Parnell mit Paracyan vergleicht.

Metalle. Verbindung derselben mit Stickstoff.

Bekanntlich erleiden die Metalle bei der Behandlung mit Ammoniakgas in höherer Temperatur in ihrem Ansehen eine Veränderung, und, wiewohl man dabei keine Verbindung derselben mit Stickstoff oder Ammonium hat bestimmt darlegen können, so hat doch Despretz gezeigt, dass sich Spuren von Ammoniak bilden, wenn man das Metall in Säure auflöst, und Pfaff, dass Stickstoff aus dem Ammoniakgase verschwindet. Dieses Problem ist nun von Schrötter*) gelöst worden. „Ich habe mich", äussert er, „schon seit länger als einem Jahr mit Versuchen über die Veränderungen beschäftigt, welche Metalle bei ihrem Glühen in Ammoniakgas erleiden. Ich

*) Privatim mitgetheilt, am 24. Juli 1840.

habe zu diesen Versuchen die Metalle in dem vertheilten Zustande angewandt, worin sie bei der Reduction ihrer pulverisirten Oxyde durch Wasserstoffgas erhalten werden. Ich habe dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass die Metalle auf diese Weise keine chemische Veränderung erleiden. Dass Stickstoff dabei aus dem Ammoniakgase verschwinden sollte, muss ich mit Bestimmtheit widersprechen. Darauf untersuchte ich das Verhalten des Ammoniakgases zu Metalloxyden bei der niedrigsten Temperatur, in welcher eine wechselseitige Einwirkung möglich ist, da es mir sehr wahrscheinlich war, dass das Product von einer solchen Einwirkung vielleicht keine höhere Temperatur vertragen würde, ohne dadurch zerstört zu werden. Dabei fand ich, dass schon bei + 265°. Wasser gebildet wird, wenn man Kupferoxyd der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas aussetzt. Wird der Versuch fortgesetzt, und die Temperatur allmälig bis zum Siedepuncte des Leinöls im Oelbade erhöht, so wird eine Verbindung erhalten, die nach den analytischen Versuchen, welche ich damit angestellt habe, aus 1 Doppelatom Stickstoff mit 3 Atomen Kupfer besteht, aber vermischt mit Kupferoxyd in variirenden Verhältnissen, von welchem sie zu befreien mir nicht geglückt ist; aber Wasserstoff ist, so weit meine Versuche bis jetzt reichen, darin nicht enthalten. Wird diese Verbindung in einem offenen Rohr bis zu einer höheren Temperatur erhitzt, die noch nicht bis zum Glühen geht, so zersetzt sie sich mit Feuererscheinung, dabei zeigt sich keine Spur von abgesetzter Feuchtigkeit in dem Rohr, es entwickelt sich Stickgas, und ein Ge

misch von metallischem Kupfer und Kupferoxydul wird theils auf der Innenseite des Rohrs umhergeworfen, theils im Boden zurückgelassen. Dass der Versuch, welchen Sie über das Verhalten des Kupferoxyds beim Glühen in Ammoniakgas angestellt haben (Jahresb. 1830, S. 131), nicht dasselbe Resultat gegeben hat, rührt offenbar von der dabei angewandten Glühhitze her. Schwefelsäure wirkt eben so zersetzend auf dieses Stickstoffkupfer, wie Wärme. Das braune Pulver, welches nach Liebig's Vorschrift durch Glühen des Chlorchroms in trocknem Ammoniakgas erhalten wird, ist keinesweges Chrommetall, sondern höchst wahrscheinlich Chromamid, weil es ausser Chrom, sowohl Stickstoff als Wasserstoff enthält. Ausserdem habe ich Stickstoffverbindungen mit Nickel, Kobalt, Eisen und anderen Metallen dargestellt, von denen einige höchst merkwürdige Eigenschaften zeigen. Ich bin mit der weiteren Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt."

Schrötter hatte die Güte, mir eine Probe von dem Stickstoffkupfer zu übersenden. Es ist ein dunkles Pulver, dessen Farbe sich ins Olivengrüne zieht, und welches beim Druck mit einem Probirstein einen glänzenden, dunklen messinggelben Strich giebt. Es zersetzt sich auf die angeführte Weise mit Feuererscheinung. Um das Kupferoxydul, welches nach Schrötter darin enthalten sein soll, daraus zu entfernen, behandelte ich eine Portion davon mit kohlensaurem Ammoniak, vermischt mit kaustischem Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde sogleich dunkelblau, das Ungelöste wurde nach 12 stündiger Macerirung mit neuen Portionen von derselben Flüssigkeit

und dann mit reinem Wasser gewaschen. Das Volum war nun vermindert, das Praeparat hatte nach dem Trocknen ein wenig seine Farbe verändert, so dass diese, welche vorher sich ins Olivenfarbene zog, nun mehr dunkelgrau war. Es detonirte nun bei einer niedrigeren Temperatur, als das mit Ammoniak nicht behandelte, und wurde dabei grösstentheils aus dem Rohr geworfen; das zurückbleibende Kupfer wurde mit dem Polirstahle völlig metallisch glänzend. Das Ausziehen des Oxyds mit Säuren glückte nicht. Dabei bildeten sich Ammoniak und Kupferoxydsalz, wie dies aus der Zusammensetzung leicht vorauszusehen war.

Mitscherlich*) hat eine analoge Verbindung des Stickstoffs mit Quecksilber entdeckt. Es ist zwar noch nicht geglückt, sie ausser Verbindungszustand mit anderen Körpern darzustellen, aber ihre Existenz in dieser Verbindung ist doch entschieden. Sie wird erhalten, wenn man den Mercurius praecipitatus albus langsam bis zu einer Temperatur erhitzt, welche zuletzt nicht höher als + 360° steigt; dabei entwickelt sich zunächst Ammoniak, dann Quecksilberchlorid-Ammoniak ($2HgCl + NH^3$), während ein rother Körper zurückbleibt. Erhitzt man zu schnell, so bilden sich zugleich Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber und Stickgas, aber nichts von dem rothen Körper. Am besten geschieht der Versuch in einem Metallbade, worin das Erhitzen fortgesetzt wird, bis Quecksilberchlorür anfängt sich von dem rothen Rückstand zu entwickeln.

---

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 407.

Dieser Körper besteht aus rothen, krystallinischen Schuppen, welche denen von Quecksilberoxyd vollkommen ähnlich sind. Er fängt bei + 360° an zersetzt zu werden und gibt, wenn die Erhitzung über + 360° hinausgeht, Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickgas in einem relativen Verhältniss, welches der Formel $2HgCl + Hg^5N$ entspricht. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und bleibt beim Kochen mit Alkalien ebenfalls unverändert. Verdünnte Säuren können damit ohne Einwirkung gekocht werden, aber von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird er allmälig aufgelöst, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt. Die Lösung in Salzsäure wurde auf einen Gehalt an Ammoniak geprüft, welches sich auch darin vorhanden zeigte.

Später ist es jedoch Plantamour geglückt, das Stickstoffquecksilber isolirt darzustellen. Er leitete trocknes Ammoniakgas über auf nassem Wege bereitetes und darauf völlig getrocknetes Quecksilberoxyd, eingelegt in eine an einem Barometerrohr ausgeblasene Kugel, liess dieses so allmälig sich 24 Stunden lang mit Ammoniakgas sättigen, und erhitzte es dann im Oelbade, unter fortgesetzter Zuleitung von Ammoniakgas, bis zu + 120° oder + 140°, so lange als noch Wasser gebildet wurde. Das Stickstoffquecksilber ist ein dunkelbraunes Pulver, welches bedeutend über + 200° erhitzt, mit einer Gewalt detonirt, die der von Jodstickstoff ähnlich ist, wobei ein scharf begrenztes gelbweisses Feuer hervorbricht. Lässt man es auf einem Metallblech detoniren, so bewirkt es darauf eine schalenförmige Vertiefung. Mit Kupferoxyd vermischt und, wie bei einer or-

ganischen Analyse, in einem Rohr geglüht, giebt es kein Wasser. Wird Ammoniakgas über erhitztes reines Quecksilberoxyd geleitet, so bildet sich kein Stickstoffquecksilber, und bei + 100° bleibt ein schwarzes Gemisch von Oxydul und Metall zurück.

Es ist sehr merkwürdig, dass diese Stickstoffverbindungen, gleichwie das Ammoniak, ein Aequivalent Stickstoff mit 3 Aequivalenten von dem elektropositiveren Körper verbunden enthalten. Es ist jedoch das Verhältniss, welches man für die Verbindungen des Stickstoffs mit Salzbildern am wahrscheinlichsten gehalten hat, welche Ansicht jedoch durch Millon's und Marchand's Darstellung (S. 59) in Zweifel gesetzt worden ist.

Schwefelmetalle mit Chlor.

Fellenberg *) hat eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Schwefelmetalle beim Erhitzen in einem Strom von trocknem Chlorgas angestellt, aus denen das allgemeine Resultat folgt, dass Chlorschwefel davon abdestillirt und das Metall in seinem niedrigsten Chlorverbindungsgrade zurückbleibt, wenn diese Chlorverbindung nicht flüchtig ist. Aber diese Versuche bieten verschiedene Einzelheiten dar, welche hier nicht übergangen werden dürfen.

Schwefel- und Chlorrhodium.

Rhodium. Das Schwefelrhodium, welches bei der Zersetzung der löslichen rothen Rhodiumsalze durch Schwefelwasserstoff erhalten wird, besteht nach dem Waschen, Trocknen und Glühen bei Ausschluss der Luft aus RS. — Wird es mit Chlor zersetzt, so bleibt ein rosenrothes, in Wasser, Säuren und kaustischen Alkalien unlösliches

*) Poggendorff's Annal. L, p. 61.

Chlorrhodium zurück, welches zusammengesetzt gefunden wurde aus 59,94 Metall und 40,51 Chlor = R€l; ich habe eine ähnliche Verbindung beschrieben, welche beim Glühen von Rhodiumpulver in Chlorgas erhalten wird, die nur 54,07 Procent Rhodium enthält, und also = R€l + RCl³ ist, worin das erste Glied in seinem isolirten Zustande bisher noch unbekannt war.

Schwefel- und Chlorpalladium.

Palladium giebt die bekannten Verbindungen PdS und Pd€l. Die letztere wird während der Operation in schönen rosenrothen Nadeln sublimirt erhalten, der nicht sublimirte Theil dagegen schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit granatrother Farbe.

Schwefel- und Chloriridium und Platin.

Wird *Iridium*-Pulver mit Schwefel und kohlensaurem Alkali geschmolzen, so bleibt beim Auswaschen Ir S² zurück, dasselbe wird erhalten durch Glühen des auf nassem Wege bereiteten im Destillationsgefässe. Mit Chlor bildet sich Ir€l, welches in allen Flüssigkeiten unauflöslich ist. — Mit *Platin* findet dasselbe Verhalten statt.

Das auf nassem Wege bereitete *Schwefelgold* wurde aus Au S³ bestehend gefunden; es gab nur Chlorschwefel und metallisches Gold.

Die übrigen gewöhnlicheren Metalle geben in diesem Fall die Resultate, welche sich voraussehen lassen.

Die Metalle, deren höhere Chloride flüchtig sind, lieferten diese, wie z. B. Zinn, Molybdän, Wolfram, Eisen, Antimon, Quecksilber.

Elektropositive Metalle. Ammonium. Amalgam desselben.

Schönbein *) hat angeführt, dass mit Aether und fester Kohlensäure abgekühltes Ammonium-

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 210.

Amalgam sich zusammenziehe, schwärzlich werde, wenig Metallglanz, ziemliche Zähigkeit und einen hakigen Bruch bekomme, und sich nicht zersetze, so lange es in diesem Zustande bleibe. Aber so bald es anfängt zu schmelzen, nimmt es seine früheren Eigenschaften wieder an und beginnt zersetzt zu werden. Dass es hierbei die niedrige Temperatur war und nicht der feste Zustand, welche der Zersetzung entgegen wirkte, ersieht man leicht daraus, dass das feste, fast krystallinische Amalgam, welches in dem elektrischen Strom an einem amalgamirten Eisendrahte gebildet wird, augenblicklich zersetzt wird, so bald der Strom aufhört.

Calcium, Barium und Strontium.

Hare*) hat Versuche zur Darstellung von Calcium angestellt und theils Phosphorcalcium, theils Jodcalcium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in der hohen Temperatur erhitzt, welche mit dem hydroelektrischen Apparat hervorgebracht wird, den er unter dem Namen Deflagrator beschrieben hat, und Jodcalcium in einem glühenden Rohr in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas. Er hat dabei, so weit es sich aus der undeutlichen Zeitungsangabe darüber einsehen lässt, das Calcium in metallisch glänzenden Schuppen erhalten, über deren Eigenschaften nichts angeführt worden ist.

Durch Erhitzung von verkohltem essigsauren Kalk oder eines verkohlten Gemisches von reiner Kalkerde und Zucker bis zu derselben hohen Temperatur, erhielt er einen Rückstand, den er für Kohlencalcium hält. Er war unlöslich in Salzsäure

*) L'Institut, 1840, p. 310.

und in Essigsäure, verwandelte sich unter dem Polirstahle in graue, völlig metallisch glänzende Schuppen, die sich bei der Behandlung mit Königswasser allmälig auflösten und nach Sättigung der Säure mit Ammoniak, wobei kein Niederschlag entstand, konnte die Kalkerde durch Oxalsäure ausgefällt werden. Diesen Körper betrachtet er daher als einen Calciumgraphit.

Wurde Kalkerde und Quecksilbercyanid der trocknen Destillation unterworfen, oder Kalkerde in einem Strom von Cyangas geglüht, so bildete sich eine schwarze Masse, die, mittelst des elektrischen Stroms vom Deflagrator zwischen zwei Kohlen bis zu einer Temperatur erhitzt, dass deren Lichtschein kaum einen Augenblick von den Augen ertragen werden konnte, nach Beendigung des Versuchs und erfolgter Abkühlung metallische Massen auf der Kohle lieferte, welche in Wasser ein riechendes Wasserstoffgas entwickelten und in der Luft sich oxydirten. Dasselbe wurde auch bei einer gleichen Behandlung von Phosphorcalcium erhalten, wobei sich die übergesetzte Glasglocke auf der Innenseite mit condensirtem Phosphor überzog, der aus der Verbindung ausgetrieben worden war.

Als er darauf mit einer sehr starken elektrischen Säule, zu deren negativem Leiter Quecksilber angewandt wurde, die Chlorüre von Barium, Strontium und Calcium in concentrirter Lösung anwandte, bekam er Amalgame von diesen Metallen, welche, in einem eisernen Gefässe im luftleeren Raume destillirt, die Metalle zurückliessen. Aber diese sind so leicht oxydirbar, dass man der Feile mit den Augen folgen muss, um auf der

entblössten Oberfläche den weissen Metallglanz zu sehen, welcher augenblicklich strohgelb wird. Sie können nur in Petroleum aufbewahrt werden, welches über Kalium destillirt worden ist, und sie zersetzen Aether fast schneller wie Wasser *).

Beryllerdehydrat.

Graf Schaffgotsch **) hat die Zusammensetzung des Beryllerdehydrats untersucht, so wie dieses durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen wird. Es wurden darin 48,5 bis 49,5 Procent Wasser gefunden; 8 Atome Wasser auf 1 Atom Beryllerde entsprechen 48,3 Procent und 9 Atome fordern 51,3 Procent Wasser. Das Hydrat enthielt kein Ammoniak. Dagegen ist nicht angegeben worden, ob darin Kohlensäure oder eine Portion von der Säure enthalten war, aus welcher die Erde durch Ammoniak gefällt wurde. Dies ist jedoch vielleicht die Ursache der weniger gewöhnlichen Grösse des gefundenen Wassergehalts gewesen.

Eisen kann, wie Mangan, eine Säure bilden.

Fremy ***) hat gefunden, dass beim starken Weissglühen eines Gemisches von Eisenoxyd, Pottasche und Salpeter ähnlich, wie mit Manganoxyd, ein wirkliches Chamäleon entsteht, das eisensaures Kali enthält. Dies kann auch auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Chlorgas in eine Lösung von Kalihydrat leitet, in welcher frisch gefälltes Eisenoxyd aufgeschlämmt erhalten wird. Die Lösung des eisensauren Kalis in Wasser hat eine schön violettrothe Farbe und ein ausserordentliches Vermögen, in kleinen Quantitäten

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 249.

**) Poggend. Annal. L, p. 183.

***) Privatim mitgetheilt.

der Lösung eine Farbe zu ertheilen. Das Salz kann aus der Lösung niedergeschlagen werden, wenn man Kalihydrat darin auflöst. Es fällt dabei in dunkelbraunen Flocken nieder, die sich in Wasser wieder auflösen. Aber es hat wenig Beständigkeit und wird leicht zerstört; beim Aufkochen seiner Lösung geht Sauerstoff weg und Eisenoxyd fällt nieder. Organische Stoffe, z. B. Papier und Zucker, zerstören es sehr schnell.

Bleioxyd und das Hydrat desselben.

Mitscherlich*) hat angegeben, dass die Krystallform des Bleioxyds nicht zu dem regulären System gehört (Houtou-Labillardière hatte nämlich angegeben, dass es in regulären Octaëdern krystallisire), sondern dass es ein Octaëder mit rhombischer Basis bildet, und dass es diese Form annimmt, gleichviel ob es auf nassem Wege gebildet wird, oder ob es aus einer geschmolzenen Masse anschiesst.

Wird Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in einer kochenden Lauge von Kalihydrat aufgelöst, so setzt sich beim Erkalten ein Theil des aufgelösten Bleioxyds in Schuppen ab, die den gelben Schuppen von Bleiglätte vollkommen ähnlich sind. Aus einer weniger völlig gesättigten Lösung scheidet sich das Bleioxyd erst nach dem Erkalten aus, und dann setzt sich zunächst das Meiste in Gestalt von gelber Glätte und am Ende eine Schicht von rother Glätte ab. Diese rothe Glätte enthält jedoch keine Mennige, indem sie sich in Salpetersäure und Essigsäure ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand auflöst. Die gelbe Glätte wird eben so roth, wenn man sie erhitzt, aber

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 403.

beim Erkalten wieder gelb. Die auf nassem Wege bereitete rothe Glätte erhält sich, wenn man sie aber erhitzt so wird sie beim Erkalten gelb, woraus folgt, dass die verschiedene Lage der Moleküle, welche die rothe Farbe verursacht, sich beim Erkalten verändert.

Wird ein lösliches Bleisalz durch kaustisches Kali gefällt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher bei + 100° sich weder verändert noch Wasser verliert; aber in höherer Temperatur als + 100° gehen 3¾ Procent Wasser davon weg und das Oxyd wird roth und nach dem Erkalten gelb, es ist also $= \dot{P}b^2\dot{H}$, wie dies auch von anderen Chemikern gefunden worden ist. Mitscherlich macht dabei auf den Umstand aufmerksam, dass man auf nassem Wege gelbes, wasserfreies, krystallisirtes Bleioxyd darstellen kann, und hält dies für einen Beweis, dass die Krystallkraft zuweilen die Verwandtschaft überwinden könne. Hierbei dürfte jedoch auch die Beschaffenheit der Flüssigkeit, aus welcher die Krystallisation geschieht, einen Einfluss ausüben, z. B. ob sie das Wasser mit grösserer Verwandtschaft gebunden hält, als die des Bleioxyds ist, da die Krystallisation gewöhnlich aus einer etwas concentrirten Kalilauge durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft stattfindet.

Mennige und Bleisuperoxyd.

Levol*) hat einige neue Methoden zur Darstellung von Mennige beschrieben. Man erhitzt 4 Theile feingeriebenes Bleioxyd mit 1 Thl. chlorsaurem Kali. Das Oxyd wird zuerst in Superoxyd verwandelt. Will man dieses darstellen, so

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 108.

beendigt man dann die Operation und wäscht das Oxyd mit kochendem Wasser aus. Wird dagegen das Erhitzen bis zum dunklen Rothglühen fortgesetzt, so geht Sauerstoffgas weg und, so bald dessen Entwickelung beendigt ist, hat sich die Masse verdickt und Mennige gebildet. Das Erhitzen muss jedoch fortgesetzt werden, bis die Mennige an den Rändern Merkmale von anfangender Zersetzung zu erkennen giebt, um sicher zu sein, dass kein Superoxyd darin zurückgeblieben ist. Nach dem Auswaschen des Salzes wird die Mennige mit Wasser, welches Kalihydrat enthält, gekocht, um Bleioxyd, welches dabei gebildet worden sein konnte, daraus auszuziehen. Das darauf ausgewaschene Praeparat ist ein feines Pulver, welches eine schön rothe, sich etwas ins Orange ziehende Farbe hat. Die Mennige kann ferner dargestellt werden, wenn man Bleisuperoxyd mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali kocht, bis sich ein ocher-rothes Pulver gebildet hat; dieses enthält gewöhnlich ein wenig Superoxyd, welches durch Digestion mit einer Lösung von Oxalsäure weggenommen wird, indem diese das Superoxyd zerstört und damit oxalsaures Bleioxyd bildet, welches mit Kalilauge ausgezogen wird. Die so erhaltene Mennige ist dunkler roth, weil sie dichter ist, und sie zeigt hier und da krystallinische Theile. Die Analyse der auf diese Weise dargestellten Mennige wurde auf die Weise ausgeführt, dass man reine Salpetersäure von 1,115 specif. Gewicht in der Kälte darauf einwirken liess, die Bleioxyd auflöste und das damit verbundene Superoxyd zurückliess, so dass es nach dem Trocknen gewogen werden konnte. Diese Analysen

stimmten mit der angenommenen Formel $\dot{P}b + \ddot{P}b$ oder $\dot{P}b^2\ddot{P}b$ überein.

Kupfer. Ueberziehung desselben mit Zink.

Böttger*) hat folgende einfache und leichte Methode angegeben, um Kupfer und Messing mit einer blanken Zinkschicht zu überziehen. Man kocht eine Lösung von Salmiak mit Zinkfeilspänen oder mit granulirtem Zink, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas entwickeln, und stellt das mit Salzsäure gereinigte Stück Kupfer oder Messing in die kochende Flüssigkeit. Innerhalb weniger Minuten ist es mit spiegelblankem Zink bedeckt, worauf man es sogleich abwäscht und trocknet. Das Zink sitzt so fest, dass es sich mechanisch nur schwierig entfernen lässt. Diese Verzinkung beruht hier ganz auf demselben elektrischen Grunde, wie die Verzinnung der Stecknadeln. Ohne ungelöstes Zink in der Flüssigkeit findet sie nicht statt.

Bereitung des Kupferoxyduls auf nassem Wege.

Mitscherlich**) hat folgende Bereitungsmethode des Kupferoxyduls auf nassem Wege angegeben. Man löst schwefelsaures Kupferoxyd und Zucker zu gleichen Theilen in Wasser auf und vermischt die Lösung mit einer Lösung von kaustischem Natron, bis das im Anfange gefällte Oxyd sich mit tief blauer Farbe wieder aufgelöst hat. Wird diese Lösung nun erhitzt, so scheidet sich allmälig Kupferoxydul mit rother Farbe ab; dasselbe enthält kein Wasser, verändert sich nicht in der Luft, ist ganz rein und zeigt sich unter dem Mikroscope krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches aus Kupferchlorür mit Natronhydrat

*) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXIV, p. 84.

**) Poggend. Annal. XLIX, p. 402.

abgeschieden wird, hat eine orangegelbe Farbe und verändert diese nicht bei + 100°; sie wird nur intensiver. Es gibt beim stärkeren Erhitzen Wasser, welches jedoch erst bei + 360° völlig weggegangen ist und 3 Procent beträgt, entsprechend der Formel $\dot{C}u^4\dot{H}$, aber die Orangefarbe des Oxyds bleibt dabei unverändert. Mitscherlich lässt es unentschieden, ob dieses Wasser chemisch gebunden sei, oder ob es nur von dem Oxydul, als einem porösen Körper, mit grosser Kraft zurückgehalten werde. Er hält das letzte selbst für wahrscheinlicher, weil das Ansehen des Oxyduls durch die Abscheidung des Wassers nicht verändert wird. Dieses Oxydul zeigt im Uebrigen kein Merkmal von Krystallisation.

Schwefelkupfer.

Mitscherlich gibt ferner an, dass Schwefelkupfer, $\acute{C}u$, dimorph ist. So wie es künstlich für die Kupfervitriol-Fabrikation bereitet wird, ist es sehr häufig in Octaëdern krystallisirt. Das natürliche hat dagegen ganz die Krystallform des Magnetkieses. Dies ist jedoch nur eine scheinbare Isomorphie, denn die Grundform des Schwefelkupfers ist, so weit es aus der Symetrie ihrer Flächen geschlossen werden kann, ein vierseitiges Prisma.

Kobaltspeise.

Scheerer und Francis*) haben ein Paar Kobaltspeisen analysirt, die sich bei den Reinigungs-Processen des Kobalterzes bei Modum in Norwegen bilden.

1. Bildet lange, büschelförmig zusammengehäufte Krystalle, an den Enden mit einer schief angesetzten Fläche begrenzt.

---

*) Poggend. Annal. L, p. 513.

2. Bildet grosse, metallisch glänzende Tafeln. Wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	1	2
Schwefel	0,16	0,50
Arsenik	36,02	35,20
Kobalt	53,71	31,35
Eisen	10,05	23,15
Kupfer	0,86	8,90.

Nimmt man, mit Vernachlässigung des Schwefelgehalts, Kupfer, Eisen und Kobalt zu einer gemeinschaftlichen Aequivalenten-Zahl, R, so hat man hier $R^7 As^5$. Das wahrscheinlichere Verhältniss $R^5 As^2$ setzt ungefähr 3 Proc. Arsenik mehr voraus.

Diese Art von Zusammensetzung hat wenig theoretische Wahrscheinlichkeit und die Verbindung scheint nicht von so einfacher Natur zu sein. Sie kann auf mehrfache Weise zusammengestellt werden, z. B.

$$R^6 As + 2R^4 As$$
$$R^4 As + 2R^5 As$$
$$R^8 As + 2R^5 As.$$

Ich habe die letztere Analyse zu berechnen gesucht, nach Abzug von 2,53 Proc. Arsenikkies für den Schwefelgehalt. Das Kupfer entspricht 6,096 Kobalt, das Eisen = 24,258 Kobalt und das Kobalt ist = 31,35. Diese Kobalt-Zahlen verhalten sich wie 1,4 und 5. Legt man dann die erste von den angeführten Formeln zu Grunde, so hat man

$$Cu^6 As + 2Cu^4 As$$
$$4(Fe^6 As + 2Fe^4 As)$$
$$5(Co^6 As + 2Co^4 As).$$

Nickelspeise.

Francis *) hat eine Nickelspeise aus Henniger's Argentan-Fabrik zu Berlin analysirt. Sie ähnelte im Ansehen der letzten von den vorhergehenden Kobaltspeisen. Die Analyse gab:

Schwefel . . .	1,01
Arsenik	34,07
Nickel	52,58
Kobalt	3,28
Eisen	10,06.

Sie führt offenbar zu derselben Zusammensetzungsart, R^7As^3, oder zu den davon abgeleiteten binären Arsenikverbindungen. Vergl. auch Jahresb. 13. p. 119.

Quecksilberoxydul. Bereitung desselben.

Duflos **) hat folgende Bereitungsmethoden des Quecksilberoxyduls angegeben: 1) Man vermischt 1 Th. starke Kalilauge mit 16 Th. Spiritus vini rectificatus, filtrirt, nimmt von der filtrirten Flüssigkeit 1/12 ab, setzt nun, unter fortgesetztem Umrühren mit einem Glasstab, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier sauer zu reagiren anfängt, vermischt dann damit genau das abgenommene 1/12, sammelt das gefällte Oxydul auf einem Filtrum, wäscht dasselbe, nachdem die spirituöse Flüssigkeit davon abgelaufen ist, mit Wasser wohl aus und trocknet es in gelinder Wärme. Das Oxydul ist schwarz mit einem schwachen Stich ins Grüne. Salzsäure löst daraus nichts auf, Essigsäure löst es vollständig auf. 2) Man vermischt 1 Th. concentrirtes kaustisches Ammoniak mit 12 Th. Alkohol von 0,833 und tropft in dieses Ge-

*) Poggend. Annal. L, p. 519.

**) Archiv der Pharmacie, XXIII, p. 307.

misch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter fortgesetztem Umrühren, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, filtrirt, lässt abtropfen, wäscht mit Wasser wohl aus und trocknet in gelinder Wärme. Das Oxydul ist völlig schwarz und ganz rein.

Platin schmiedbar zu machen.

Jacquelin *) hat in der Methode, das Platin schmiedbar zu machen, eine Veränderung angebracht. Er fällt die Platinlösung mit einer gemischten Lösung von 25 Th. Chlorkalium und 36 Th. Chlorammonium, wodurch 100 Th. aufgelösten Platins gefällt werden können. Die gemischten Doppelsalze werden aufgesammelt, die Mutterlauge abgewaschen, die Salze wohl ausgetrocknet und in einem Platingefäss auf die Weise erhitzt, dass sie portionenweise eingetragen werden, und man erst eine neue Portion einträgt, wenn die vorhergehende Portion bereits zersetzt ist; nachdem alles eingetragen ist, wird 15 bis 20 Minuten lang starkes Glühen unterhalten. Dann wird die Masse herausgenommen, mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, um daraus Chlorkalium und vielleicht eingemischtes Eisenoxyd aufzulösen, und die letzten Spuren von Chlorkalium mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Darauf wird die Masse geglüht, in die Form gepresst, geglüht und in der Form zusammengeschlagen. Dies wird ein Paar Mal wiederholt, bevor man es ausschmiedet. — Der Zweck der Anwendung von Chlorplatinkalium ist, dass sich das Chlorkalium überall zwischen die durch Glühen reducirten Platintheile lege, wodurch das Zusammenhaften derselben ver-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, pag. 217.

hindert wird, was beim Platinsalmiak niemals vermieden werden kann, weshalb man dann so viele Sorgfalt anwenden muss, um den Platinschwamm in Wasser zu zerreiben und die zusammengeschweissten Theile zu trennen, indem man sonst niemals ein, nach dem Schmieden und starken Glühen richtig von Blasen freies Platin bekommt.

Jacquelin gibt ausserdem an, dass er an dem Platin, welches sich aus Chlorplatinkalium abgesetzt hat, Spuren von Krystallisation beobachtet habe, wenn dasselbe in höherer Temperatur langsam in metallisches Platin und geschmolzenes Chlorkalium zersetzt worden ist.

Platinchlorüramid und Platinoxydul-Ammoniak, neue Salzbasen.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1840, S. 269, einer neuen Klasse von Platinsalzen, welche von Gros dargestellt worden sind, und deren Zusammensetzung, nach den damit angestellten Analysen, betrachtet werden konnten als Verbindungen von 1 Atom eines Ammoniumoxydsalzes mit 1 Atom Platinchorüramid; z. B. $\dot{N}H^4\ddot{S} + PtClNH^2$. Ueber diese Salze sind neue Versuche von Reiset*) angestellt worden. Derselbe hat gefunden, dass das Platinchlorürammoniak, das bekannte grüne, von Magnus entdeckte Salz, wenn es bis zur Auflösung mit kaustischem Ammoniak gekocht wird, wozu ein längeres Kochen und öfteres Ersetzen des verdunstenden Ammoniaks erforderlich ist, zuletzt gänzlich aufgelöst wird und dass aus der Lösung nach hinreichender Concentrirung die Verbindung auskrystallisirt. Sie ist in Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar, wird bei + 250° zersetzt in Ammoniak, Salmiak und

*) Annal. der Pharmac. XXXIV, p. 111.

metallisches Platin. Sie besteht aus $PtCl + 2NH^3$. Reiset betrachtet sie als das Radical von Gros's Salzen und gibt an, dass diese entstehen durch die Verbindung dieses Körpers mit 1 Atom Sauerstoff zu $PtClN^4H^{12}O$, welche in diesen Salzen mit der Säure zusammentritt, denn, sagt er, wird es mit Salpetersäure verbunden, so entwickelt sich ein wenig Stickoxydgas, worauf das salpetersaure Salz anschiesst, und Chlor, in die Lösung dieses Körpers geleitet, verbindet sich damit direct zu der Gros'schen Chlorverbindung. Dieses bestätigt also ganz, wenigstens dem Anschein nach, die von Liebig unterstützte Annahme von Gros, dass eine aus Platin, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Salzbasis existire.

Aber Reiset hat darauf eine andere Entdeckung*) gemacht, die mir das Räthsel zu lösen scheint. Wird die Lösung des eben beschriebenen Körpers in Wasser mit einer Lösung von einem Silbersalz vermischt, z. B. mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd, so fällt reines Chlorsilber nieder und aus der verdunsteten Auflösung schiesst, wenn von dem Silbersalz kein Ueberschuss hinzugekommen ist, ein Salz an, welches in dem einen Falle aus $\dot{P}tN^4H^{12}\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ und in dem anderen Falle aus demselben basischen Körper, aber verbunden mit Schwefelsäure besteht. Wird das schwefelsaure Salz mit concentrirtem Barytwasser vermischt, so lange noch schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, so wird die Base

*) Privatim mitgetheilt von Pelouze, in dessen Laboratorium die Versuche angestellt worden sind.

in der Flüssigkeit frei und sie kann durch Verdunstung krystallisirt erhalten werden. Sie besteht aus $\dot{P}t + 2NH^3 + \dot{H}$. Beim Erhitzen dieser Krystalle bis zu einer gewissen Temperatur geht Wasser weg und $\dot{P}t + 2NH^3$ bleibt zurück. Dieser Körper ist basischer wie Ammoniak, kaustisch fast wie Natronhydrat, und zieht aus der Luft so schnell Kohlensäure an, dass die Lösung desselben mit derselben Vorsicht verdunstet werden muss, wie die von kaustischen Alkalien im Allgemeinen. In dieser Gestalt bildet er Salze mit allen Säuren, aber er nimmt nur 1 Atom Säure auf, um neutrales Salz zu bilden, wiewohl er auch saure Salze bilden kann; mit Kohlensäure z. B. bildet er sowohl ein Carbonat als auch ein Bicarbonat. Er kann mit Alkalien gekocht werden, ohne dass Ammoniak daraus weggeht.

Versucht man sich einen rationellen Begriff von der Natur dieser Salzbasis zu machen, so scheint es mir in die Augen fallend, dass nur das eine der darin enthaltenen Ammoniak-Aequivalenten hier wie eine Salzbasis wirkt, d. h. mit Wasserstoffsäuren Ammonium und mit Sauerstoffsäuren Ammoniumoxyd bildet. Die krystallisirte kaustische Base enthält 1 Atom chemisch gebundenes Wasser, was beweist, dass sich hier das Ammoniumoxyd ausser Verbindungs-Zustand mit Säuren erhält, woraus sich dann ihre Eigenschaft, kaustischer als Ammoniak zu sein, leicht erklärt. Aber welche Rolle spielt darin das andere Ammoniak-Aequivalent? Es ist klar, dass es sich mit dem Platinoxydul verbunden hat zu Platinoxydul-Ammoniak, welches hier der eigentlichen

Base in ihren Verbindungen mitfolgt, gleichwie ähnliche Verbindungen mit Säuren mit in die Salze derselben eintreten, wie z. B. in alle Salze der Indigoschwefelsäure, Naphtalinschwefelsäure, Benzoëschwefelsäure. Diese Salze bestehen also aus einem Ammoniumsalze, unabscheidbar verbunden mit Platinoxydul-Ammoniak, $\dot{Pt}NH^3$, welches durch stärkere Basen zugleich mit der Base von der Säure abgeschieden wird.

Die Base in Gros's Salzen ist auch eine ganz ähnliche, aber der fremde, von dem Ammoniumoxyd unabscheidbare Körper ist hier, wenn anders die Analysen zuverlässig sind, Platinchlorüramid. Daher entwickelt sich bei der Behandlung des löslichen $Pt\,Cl + 2NH^3$ mit Salpetersäure Stickoxydgas durch Oxydation eines Aequivalents Wasserstoffs, um das Salz $Pt\,Cl\,NH^2 + NH^4\ddot{N}$ zu bilden, aber das Chlor vereinigt sich damit direct zu $PtNH^2 + NH^4\,Cl$.

Wir haben hier also zwei Klassen von Salzen, in welchen Ammoniak als Basis verbunden ist mit einem anderen Körper, ohne dass die basischen Eigenschaften durch die Verbindung mit diesem aufgehoben worden sind, und welcher sich bei der Verbindung mit Säuren mit dem Salze verbunden erhält. Werfen wir, versehen mit dieser Erfahrung, einen Blick auf die vegetabilischen Salzbasen, so zeigt es sich, dass auch diese Verbindungen sein müssen von Ammoniak mit einem anderen Körper, der die Verbindung damit nicht mit verlässt und welcher in alle Salze mit übergeht. Wenn dann in eine oder mehrere von diesen vegetabilischen Salzbasen zugleich eine so

beschaffene Ammoniak-Verbindung eintritt, dass das Ammoniak darin nicht Basis ist, so wird der unbestreitbare Fall stattfinden, dass die Base in ihrer Zusammensetzung doppelt so viel Stickstoff enthält, als die nach der Sättigungscapacität berechnete Quantität betragen dürfte. Gleichwie die unorganischen Basen, verlieren mehrere von den organischen Basen beim starken Trocknen das Wasser, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt.

Reiset hat ausserdem bemerkt, dass die nun erwähnten Salze, im aufgelösten Zustande verwahrt, metallisches Platin absetzen, ohne dass sich gleichzeitig ein Ammoniaksalz bildet. Die Umstände, unter welchen dieses stattfindet, konnten nicht beliebig hervorgebracht werden. Inzwischen schliesst er daraus, dass es noch eine andere Klasse von Salzen geben müsse, welche aus Verbindungen von $\dot{P}t + 4NH^3$ mit Säuren bestehen können.

In dem Maasse, als Verbindungen dieser Art zahlreicher werden, wird es nöthig, für diese Verbindungsarten bestimmte Namen zu haben. Um mich dabei an bereits gemachte Versuche zu halten, will ich mich des von Gerhardt (Jahresb. 1841, S. 281) vorgeschlagenen Worts *copulé* bedienen, und dieses mit dem zwar nicht guten, aber doch allgemein bekannten und gebräuchlichen Worte *gepaart* übersetzen, welches hier zusammenverbunden bedeuten soll. Eine gepaarte Säure ist also eine Säure, welche sich mit einem Körper verbunden hat, der von der Säure nicht abgeschieden wird, wenn man sie mit einer Basis sättigt, der aber auch nicht dazu beiträgt, die Sättigungscapa-

cität der Säure zu vermehren oder zu vermindern; im ersteren Falle, wo die Sättigungscapacität vermehrt wird, hat man eine Doppelsäure, in welcher beide die Basis sättigen, und in dem letzteren Falle hat man es mit einem sauren Salz zu thun, wie z. B. die Weinschwefelsäure. Naphtalinschwefelsäure, Indigoschwefelsäure, Pikrinsalpetersäure sind gepaarte Säuren, gleichwie die vorhin erwähnten Basen gepaarte Basen sind. Es ist hier das Ammoniak die gepaarte Basis. Aber wir werden weiter unten bei den Metamorphosen der Spiraeasäure und des Senföls Fälle kennen lernen, wo aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Metalloxyde gepaarte Basen bilden können. Der Körper, welcher sich auf diese Weise mit einer Säure oder einer Basis unabscheidbar verbunden hat, könnte ein *Paarling* genannt werden; so ist z. B. der Indigo der Paarling in der Indigschwefelsäure, das Platinoxydul - Ammoniak der Paarling in der vorhin beschriebenen, von Reiset entdeckten Base.

Vergoldung auf nassem Wege.

De la Rive *) hat eine Methode beschrieben, um auf nassem Wege zu vergolden, welche darin besteht, dass man das zu vergoldende Metall in einer schwachen Goldlösung durch einen sehr schwachen hydroelektrischen Strom negativ elektrisch macht. Die Goldlösung, welche auf 1 Cub. Centimeter Flüssigkeit nicht mehr als 5, höchstens 10 Milligrammen Gold enthalten darf, muss so viel wie möglich von überschüssiger Säure frei sein. Sie wird in einen Glascylinder gegossen, dessen untere Oeffnung mit einem nassen Goldschläger-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 398.

häutchen dicht überbunden ist; dieser Cylinder wird in ein anderes weiteres Gefäss, welches Wasser und einige wenige Tropfen Schwefelsäure enthält, gestellt, so dass er nicht unmittelbar auf dessen Boden ruht. Das Metall, Silber oder Messing, welches vergoldet werden soll, muss wohl gereinigt und am besten polirt sein, wenn die Oberfläche nicht wirklich matt werden soll; oft ist es dabei sehr nützlich, wenn man es eine Weile, in leitende Berührung mit Zink, in verdünnter Schwefelsäure verweilen lässt, so dass sich Wasserstoffgas von seiner Oberfläche entwickelt, worauf man es wohl abwäscht. Beim Vergolden wird es an einem Platindraht befestigt oder daran aufgehangen, der sich in leitender Verbindung mit einer Zinkscheibe befindet, worauf man es in die Goldlösung und das Zink in das saure Wasser einführt. Durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Zinkscheibe moderirt man den elektrischen Strom, so dass sich kein Wasserstoffgas entwickelt, sondern nur das Goldchlorid zersetzt wird. Nach einer Minute wird es wieder herausgezogen, mit feiner Leinwand wohl abgetrocknet und damit gerieben, und darauf wieder eingetaucht. Nach zwei bis drei Mal wiederholten Eintauchungen ist das Metall so vergoldet, als es zu werden braucht.

Hamman *) hat diese Methode zum Graviren mit Scheidewasser auf Kupferplatten angewandt. Die polirte Seite der Platte wird auf die angeführte Weise vergoldet und dann die Gravirung darauf angebracht, wobei nur das Gold wegge-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 334.

nommen wird. Dann wird diese Platte wie gewöhnlich geätzt. Die Säure greift nicht das Gold an, sondern nur die Zeichnung, in welcher sich Fehler nachher leicht verbessern lassen.

Platinirung auf nassem Wege.

Böttger *) hat dieselbe Methode zur Platinirung auf nassem Wege angewandt. Dies glückt eigentlich am besten mit dem Doppelsalze von Platinchlorid und Chlornatrium, welches in verdünnter Lösung angewandt wird. Drei Eintauchungen sind hinreichend; nach jeder Eintauchung wird die Oberfläche mit Leinwand abgetrocknet, stark gerieben, mit geschlämmter Kreide geputzt und dann erst wieder eingesetzt. Die Vergoldung des Kupfers auf nassem Wege gibt dem Golde keine schöne Farbe; legt man aber erst ein Platinhäutchen darauf und vergoldet es dann, so wird die Farbe sehr schön.

Elektronegative Metalle. Krystallform des Selens.

Fröbel **) hat einige Krystalle von Selen beschrieben und gezeichnet, welche sich auf der unteren Seite der Selenhaut zeigten, mit welcher sich eine Lösung von Ammoniumselenhydrat beim Zutritt der Luft bedeckt. Sie bilden alle rechtwinklige Figuren, welche die einfach-blättrige Textur der rectangulären Prismen des orthotrimetrischen Systems anzuzeigen scheinen.

Fluorselenium.

Knox ***) hat die Dämpfe von Selen über erhitztes Fluorblei geleitet und dabei Fluorselenium und Selenblei erhalten. Das erste schiesst in Krystallen an, die umsublimirt werden können, sich in starker Fluorwasserstoffsäure auflösen,

---

*) Annal. der Pharmacie, XXXV, p. 350.

**) Poggendorff's Annal. XLIX, p. 590.

***) L. and E. Phil. Mag. XVI, p. 194.

durch Wasser aber in selenige Säure und in Fluorwasserstoffsäure zersetzt werden.

Arsenikwasserstoffgas mit Quecksilberchlorid.

H. Rose *) hat den Niederschlag untersucht, welcher in einer Lösung von Quecksilberchlorid durch Arsenikwasserstoffgas entsteht. Er ist weiss mit einem Stich ins Braune, zersetzt sich allmälig unter Wasser, wobei er eine dunklere Farbe bekommt, schwarz wird und zuletzt nur Quecksilberkugeln in einer Lösung von arseniger Säure und freier Salzsäure übrig lässt. Die Beschaffenheit und Zusammensetzung dieser Verbindung ist ausserdem ganz analog mit der, welche durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Quecksilberchlorid erhalten wird, mit dem Unterschiede, dass die letztere chemisch gebundenes Wasser enthält, welches in der Arsenikverbindung gänzlich fehlt. Die Zusammensetzung derselben wird durch die Formel $Hg^3As + 3Hg€l$ ausgedrückt. In höherer Temperatur wird sie zersetzt, wobei sich Quecksilberchlorür und metallisches Arsenik sublimiren. Dabei wird auch eine kleine Portion von einem röthlichen Sublimat erhalten, welches die im vorigen Jahresberichte, S. 178, erwähnte Verbindung $= HgAs + Hg€l$ zu sein scheint. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie in Quecksilberchlorür und in sich auflösende arsenige Säure verwandelt. Diese Zusammensetzung legt auch die Zusammensetzung des Arsenikwasserstoffs zuverlässig $= H^3As$ dar.

Rose fand, dass Antimonwasserstoff mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag gibt, der eine

*) Monatl. Bericht der K. Preuss. Acad. der Wissenschaften. 1840, p. 243.

verschiedene Zusammensetzung hat, und schliesst daraus, dass in dem Antimonwasserstoff die Bestandtheile nach einer anderen Proportion verbunden sein möchten.

Schwefelsaure arsenige Säure.

Schafhäutl *) hat eine krystallisirte Verbindung der Schwefelsäure mit arseniger Säure beschrieben, die sich aus dem Röstrauche der Kupfererze bei South-Wales absetzen soll. Sie bildet kleine krystallinische Tafeln, die in der Luft Feuchtigkeit anziehen mit solcher Schnelligkeit, dass sie sich dabei erhitzen. Sie wird durch Wasser zersetzt. Besteht aus:

Arseniger Säure . .	68,250
Schwefelsäure . . .	27,643
Eisenoxydul . . .	3,029
Kupferoxyd	0,420
Nickeloxyd	0,656
	99,998.

Mit Vernachlässigung der Metallsalze würde sie aus $\ddot{A}s\dddot{S}$ bestehen.

Arseniksuperjodür.

Bette **) hat die Bereitung des Jodarseniks beschrieben, so wie dieses in der Heilkunde als äusserliches Mittel gegen Krebs anfängt angewandt zu werden. Man schmilzt in einem Kolben mit langem und weitem Halse 3 Th. Jod und 1 Th. metallisches Arsenik zusammen und erhitzt bis zur Sublimation, wobei die Verbindung in ziegelrothen glänzenden Blättern erhalten wird, die leicht wieder niederfallen, weshalb man den Kolben zuweilen erkalten lassen muss, um die Kry-

*) L'Institut, 1840, p. 356.

**) Annal. der Chemie und Pharmac. XXXIII, p. 349.

stalle herauszunehmen, und dann die Sublimation fortzusetzen.

Man kann diese Krystalle auch auf nassem Wege erhalten, wenn die Masse in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst wird, aus welcher Lösung dann die Verbindung beim Erkalten in Schuppen anschiesst, die eine etwas dunklere Farbe haben. Aber man erhält auf diese Weise nur sehr wenig, weil der grösste Theil der Verbindung auf den Alkohol zersetzend einwirkt und Producte gibt, die in der Lösung zurückbleiben. Die Verbindung besteht aus $As J^3$, ist aber, besonders auf nassem Wege dargestellt, mit ein wenig arseniger Säure verunreinigt.

Vanadin. Kersten *) hat ein neues Vorkommen des Vanadins aufgefunden. Es ist in dem sogenannten Mansfelder Kupferschiefer enthalten, daher es in allen Schlacken der Mansfelder Hütten angetroffen wird und auch in das Garkupfer eingeht. Die Schlacken haben eine blaue Farbe, welche nicht von Titan herrührt, sondern dem kieselsauren Vanadinoxyd anzugehören scheint. In welcher Gestalt das Vanadin in dem Schiefer enthalten sei, ist noch nicht ausgemittelt worden. Die Praeparate von diesem Metall dürften also in Zukunft leichter anzuschaffen sein.

Antimonoxyd. Bekanntlich ist Antimonoxyd dimorph und krystallisirt theils in Octaëdern theils in Prismen. Bei der Verbrennung des Antimons erhält man in dem krystallisirten Sublimat häufig beide Arten von Krystallen zusammen gebildet. Mit-

*) Privatim mitgetheilt.

scherlich*) hat gezeigt, dass man das Oxyd auch auf nassem Wege in Octaëdern krystallisirt erhalten kann, wenn man dasselbe in einer kochenden Lauge von kaustischem Natron bis zur Sättigung auflöst und die Lösung in einem verschlossenen Gefässe langsam erkalten lässt.

Vermischt man dagegen eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron mit einer kochenden Lösung von Antimonchlorür, so bildet das niedergefallene Oxyd Prismen, ganz so, wie diese bei dem natürlichen Oxyd vorkommen. Geschieht die Fällung kalt, so entsteht ein pulverförmiger Niederschlag, der unter dem Mikroscope aus Octaëdern bestehend erscheint.

Das Antimonoxyd kann sich eben so wenig, wie Eisenoxyd und Thonerde, in Verbindung mit Alkalien auf nassem Wege erhalten. Aber es treibt, eben so wie diese, beim Zusammenschmelzen aus kohlensaurem Alkali die Kohlensäure aus, deren Gewicht dann ausweist, dass die Verbindung $\dot{K}\dddot{\bar{S}}b$ oder $\dot{N}a\dddot{\bar{S}}b$ entstanden ist; wird aber die Masse in Wasser aufgelöst, so enthält dieses kaustisches Alkali und Antimonoxyd bleibt ungelöst.

Antimonige Säure. Mitscherlich**) hat ferner darzulegen gesucht, dass die antimonige Säure keine Säurestufe sei, sondern aus $\dddot{\bar{S}}b + \overset{.....}{\bar{S}}b$, d. h. aus antimonsaurem Antimonoxyd bestehe, gleichwie die entsprechende Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, $\overset{....}{\bar{N}}$, aller Wahrscheinlichkeit nach $= \dddot{\bar{N}} + \overset{.....}{\bar{N}}$ sein dürfte. So wie diese, wird die antimonige Säure

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 409.

**) Daselbst, S. 411.

sowohl durch Alkalien, als auch durch saures weinsaures Kali zersetzt in Verbindungen von Antimonoxyd und Antimonsäure mit dem Alkali oder mit dem sauren Kalisalze. Die nicht krystallisirende Verbindung von saurem weinsauren Kali mit Antimon, welche nach Auskrystallisirung von Tartarus emeticus erhalten wird, ist nämlich nach Mitscherlich's Versuchen eine Verbindung von saurem weinsauren Kali mit Antimonsäure.

Antimonsulfid.

Mitscherlich gibt ferner als die sicherste Bereitungsmethode des Antimonsulfids, des Sulphur auratum antimonii der Pharmaceuten, an, dass man 18 Th. Schwefelantimon, 12 Th. wasserfreies kohlensaures Natron, 13 Th. kaustischen Kalk und 3¼ Th. Schwefel zusammenschmilzt, die Masse in kochendem Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und dann mit Salzsäure fällt. Die Auflösung enthält nämlich Natriumsulfantimoniat und antimonsaures Natron in einem solchen Verhältniss, dass sie sich gerade auf in Chlornatrium und Antimonsulfid zersetzen. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, um durch die Kausticirung des Natrons die Operation zu erleichtern. Die Zusammensetzung des Antimonsulfids beruht in isolirtem Zustande auf einer sehr schwachen Verwandtschaft; durch Schwefelkohlenstoff wird es in gewöhnliches Schwefelantimon verwandelt, und beim Erhitzen verliert es den Ueberschuss von Schwefel schon in einer Temperatur, die den Kochpunkt des Schwefels wenig übersteigt.

Befreiung des natürlichen Schwefelantimons von Arsenik.

Weigand*) hat folgende Methode angegeben, um das natürliche Schwefelantimon von Arsenik

*) Pharmac. Centralbl. 1840, p. 175.

zu befreien. Das Schwefelantimon wird auf einem Reibstein mit Wasser zum feinsten Pulver gerieben (Antimonium crudum praeparatum) und darauf in einer verschlossenen Flasche mit der doppelten Gewichtsmenge kaustischen Ammoniaks behandelt, womit es 48 Stunden lang zusammen stehen gelassen und während der Zeit häufig umgeschüttelt wird. Das Ammoniak soll dabei das Schwefelarsenik grösstentheils ausziehen, so dass davon nur Spuren zurückbleiben. Die Reinigung des zu medicinischen Zwecken bestimmten Schwefelantimons ist so wichtig, dass diese Methode geprüft und, wenn sie richtig befunden wird, allgemein angewendet zu werden verdient.

Salze im Allgemeinen. Hydroelektrische Zersetzung derselben.

Daniell*) hat einige von den Verhältnissen untersucht, welche bei der Zersetzung der Salze auf hydroelektrischem Wege stattfinden. Er hat dabei darzulegen sich bemüht, dass, wenn ein Salz in Basis und Säure, und gleichzeitig das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird, sich diese einander so entsprechen, dass ein Atom von zersetztem Salz einem Atom zersetzten Wassers entspricht. Wird der zersetzende Strom gleichzeitig durch geschmolzenes Chlorblei geleitet und die Quantität von Blei, welche in derselben Zeit reducirt wird, mit der Quantität des zersetzten Wassers verglichen, so entspricht 1 Atom zersetztes Chlorblei einem Atom zersetzten Wassers. Hier hatte sich also ausserdem 1 Atom Salz in der Lösung zersetzt; aber da zufolge Faraday's Gesetz die Zersetzung mit demselben

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXVI, p. 32.

Strom immer constant gleiche Aequivalente von freigewordenen Stoffen hervorbringt, so konnte in der Salzlösung entweder nur 1 Aequivalent Wasser oder nur 1 Aequivalent Salz zersetzt werden. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, zersetzte er eine gesättigte Lösung von Chlornatrium, vertheilt in zwei Hälften mittelst einer feuchten Haut, indem er dabei als + Leiter eine Lamelle von Zinn anwandte. Die Leitung des Stroms durch geschmolzenes Chlorblei diente zur Bestimmung der Stärke des Stroms, nämlich durch die Quantität des reducirten Blei's. Bei diesem Versuche wurde kein Gas von dem Zinn entwickelt und in der Flüssigkeit kein Chlor frei, aber am — Leiter sammelte sich Natron, und Wasserstoff wurde entwickelt. Als der Versuch unterbrochen wurde, hatte das Zinn eine Quantität an Gewicht verloren, welche der Aequivalent-Zahl des reducirten Blei's entsprach. Es wurde daraus klar, dass bei einer Zersetzung der Salze, bei welcher sich die Base am — Leiter oxydirt sammelt, die Zersetzung des Wassers eine secundäre Erscheinung ist. Bei dem nun erwähnten Versuche war kein Sauerstoff entwickelt worden, weil durch die *EE* kein Wasser zersetzt worden war, aber das Natrium, welches auf dem Leiter abgeschieden werden musste, hatte sich am — Leiter auf Kosten des Wassers oxydirt und die da stattfindende Entwickelung von Wasserstoffgas veranlasst.

Hieraus wird Daniell zu dem Schluss geführt, dass die Sauerstoffsalze nicht aus Säure und Base zusammengesetzt seien, sondern aus einem Metall und einem zusammengesetzten Salzbilder. Wenn bei der Zersetzung des Salzes

zwischen Platindrähten Sauerstoffgas und Wasserstoffgas entwickelt wird, so ist die Abscheidung des Sauerstoffs am + Leiter eine Folge der Zersetzung des zusammengesetzten Salzbilders und die Abscheidung des Wasserstoffs am — Leiter die Folge der Oxydirung des Metalls auf Kosten des Wassers, und das ganze stimmt mit Faraday's Gesetz überein. Daniell gibt daher eine Theorie über die Zusammensetzung der Salze, welche mit der für Haloidsalze übereinstimmt und ausserdem eine nagelneue Nomenklatur für die Sauerstoffsalze.

Welchen Werth sowohl die Versuche als die Theorie haben, ist schwer zu sagen. In Betreff der Versuche selbst, so ist es nicht leicht, die Quantität von einem alkalischen Salze mit Genauigkeit zu bestimmen, welches zersetzt worden ist. Bei dem erwähnten Versuche mit Zinn und Chlornatrium ist nichts angeführt worden, was andeutet, ob sich Zinnchlorür oder Zinnchlorid, oder die intermediäre Verbindung gebildet habe, in welchem Falle die Quantität von Zinn, welche von 1 Aequivalent Chlor aufgenommen worden ist, sehr verschieden ausgefallen sein musste.

Dass diese Versuche nicht mit einer tieferen Einsicht in die Natur des Phänomens beurtheilt worden sind, ersieht man aus folgenden: Er trennte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd von einer schwachen Lauge von Kalihydrat durch eine feuchte Blase und leitete dadurch mittelst Platindrähten, von denen jeder in eine von diesen Flüssigkeiten eingesetzt war, einen hydroëlektrischen Strom, so dass der Platindraht in der Kupferlösung Sauerstoffgas, und der Draht in

der Kalilauge Wasserstoffgas entwickelte. Nach 10 Minuten begann die Bildung einer Kupferhaut nach der Blase zu auf der Seite der Kupferlösung, und, nachdem der Versuch einige Zeit fortgedauert hatte, war die Quantität des Kupfers vermehrt, aber sowohl mit Oxyd als auch mit dessen Hydrat gemischt. Dieses Verhalten erklärt er auf folgende Weise: Nur das Kupfersalz wird zersetzt, Schwefelsäure und Sauerstoff scheiden sich am + Leiter ab, aber das Kupfer geht nach dem — Leiter. Es bleibt dann vor der Haut und ertheilt seine positive Energie dem Wasserstoff des Wassers der Kalilösung, welcher Wasserstoff zum — Leiter geht und sich da entwickelt.

Vermögen der Salze, aus der Luft Krystallwasser aufzunehmen.

Blücher*) hat gezeigt, dass verschiedene fatiscirende Salze, die Krystallwasser enthalten, und welche durch Erhitzung davon befreit werden ohne zu schmelzen, innerhalb kürzerer oder längerer Zeit diesen Wassergehalt aus der Luft vollständig wieder aufnehmen. Die Salze, mit denen er diese Versuche angestellt hat, sind folgende: schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, ^{b}phosphorsaures Natron, ^{c}phosphorsaures Natron, Chlorbarium und schwefelsaures Natron. Von diesen wurde von allen das Wasser wieder aufgenommen, das verwitterte Glaubersalz ausgenommen, welches nichts wieder aufnahm, und das ^{c}phosphorsaure Natron, welches von den verlornen 24 Atomen Wasser nur 15 Atome wieder aufnahm. Kalialaun und Borax nahmen das Wasser viel langsamer wieder

*) Poggend. Annal. L, p. 541.

auf, aber sie schienen doch alles verlorene Wasser wieder aufnehmen zu können.

Löslichkeit gemischter Salze in Wasser.

Eine in der Chemie wenig berührte Frage betrifft die relativen Quantitäten, nach welchen gemischte Salze sich in einer gemeinschaftlichen Portion Wassers lösen, welche nicht hinreicht, das Ganze aufzulösen. Die Umstände, welche dabei einwirken, können, abgesehen von der eignen relativen Löslichkeit der Salze selbst, mehrere sein, z. B. ungleiche relative Menge, wechselseitige Zersetzung, Bildung von Doppelsalzen, u. s. w. Ueber diesen Gegenstand sind von Kopp *) verschiedene Versuche angestellt worden. Um die wechselseitige Zersetzung und die Folgen von unbestimmten Mischungsquantitäten zu vermeiden, stellte Kopp seine Versuche mit Salzen an, welche entweder dieselbe Basis oder dieselbe Säure enthielten, vermischt nach gleichen Aequivalent-Gewichten. Das allgemeine Resultat, zu welchem diese Versuche führten, war, dass Salze mit derselben Basis in ungleich relativen Verhältnissen aufgelöst wurden, für welche sich bei seinen Versuchen kein bestimmtes Gesetz zeigte, dagegen lösten sich Salze mit verschiedenen Basen und derselben Säure in dem Verhältniss auf, dass das Salz der stärkeren Basis von Wasser in derselben Quantität aufgenommen wurde, in welcher es allein aufgelöst worden wäre, dagegen löste sich das Salz der schwächeren Basis in dieser Lösung nach veränderlichen Verhältnissen, für welche sich noch kein Gesetz gezeigt hat. Einige wenige Ausnahmen erklärt er als abhängig

*) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXIV, p. 260.

von der möglichen Bildung von Doppelsalzen, die sich nur in aufgelöster Gestalt erhalten. In Betreff der speciellen Versuche und den dabei bestimmten Zahlen muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Salze mit alkalischer Basis. Krystallform des Salpeters.

Miller*) hat die Krystallform des Salpeters beschrieben und gezeichnet, und die Grösse der Winkel, so wie auch die Lage der optischen Achsen desselben und deren Einfluss auf die Lichtstrahlen bestimmt. Aus Mangel an Figuren muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Jodkalium.

Scanlan**) hat angegeben, dass das im Handel vorkommende Jodkalium sehr oft mit jodsaurem Kali verunreinigt ist, welches, wenn das Salz zu medicinischen Zwecken verwendet werden soll, sich nicht darin befinden darf. Eine sehr leichte Methode, um die Einmischung zu entdecken, besteht darin, dass man das Salz in wenig Wasser auflöst und in diese Lösung eine Lösung von Weinsäure tropft. Dabei bildet sich Cremor tartari und freie Jodwasserstoffsäure, die von reinem Salz im Anfange farblos ist, aber nach einer Weile durch die Einwirkung der Luft gelb wird. Enthielt das Salz aber jodsaures Kali, so wird auch Jodsäure frei, welche durch die Jodwasserstoffsäure sogleich zersetzt wird, wobei sich Jod ausscheidet.

Kane***) hat eine ungewöhnliche Form von Jodkalium beschrieben, welches lange, rechtwinklige, durchscheinende Prismen bildete, theils mit

*) Poggend. Annal. L, p. 376.
**) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 316.
***) Daselbst, XVI, p. 222.

vierseitiger pyramidalischer Zuspitzung, theils an den Enden schief abgestumpft, theils in dem letzteren Falle mit durch kleine dreiseitige Facetten ersetzten Ecken. Gewisse von diesen Krystallen hatten die Eigenthümlichkeit, auf dem Querbruch des Prisma's zu zeigen, dass dieses eine äussere Hülle von einer klaren Krystallmasse hatte, die ebenfalls in Gestalt eines rechtwinklichen Kreuzes von Seite zu Seite den Krystall durchschnitt. Der Raum zwischen der Hülle und den Armen des Kreuzes bildete Quadrate, gefüllt mit einer trüben, gleichsam körnigen und porösen Krystallisation. Dieses Salz war chemisch rein.

Leichte Bereitung des unterschwefligsauren Natrons.

Das unterschwefligsaure Natron hat eine bedeutende Anwendung in der Photographie erhalten, so dass deshalb die leichtere Bereitung desselben von Wichtigkeit geworden ist. Capaun*) gibt folgende einfache Bereitungsmethode an: Eine verdünnte Lösung von Natronhydrat wird kochend mit Schwefel gesättigt. Darauf leitet man schwefligsaures Gas in dieselbe, bis nur noch ein geringer Theil von $Na S^5$ unzersetzt übrig ist. Man erkennt dieses, wenn eine kleine Portion der Flüssigkeit nach dem Filtriren nur blassgelb ist. Dann wird sie filtrirt und kochend bis zur Syrupdicke verdunstet. Während der Verdunstung wirkt der Einfluss der Luft auf das noch übrige Schwefelnatrium, wodurch auch dieses in unterschwefligsaures Natron verwandelt wird. Aus dem Syrup schiesst das Salz allmälig an. Es ist in trockner Gestalt an der Luft unveränderlich. Sollte von dem Schwefelnatrium ein wenig zu viel übrig

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 313.

geblieben sein, so vermischt man die eingekochte Lösung mit ihrem halben Volum Alkohol und schüttelt sie damit wohl um; der Alkohol zieht das Schwefelnatrium aus und schwimmt damit oben auf der wässrigen Lösung, die man darauf unter dieser Bedeckung krystallisiren lässt. Diese Operation dürfte vortheilhaft so abgeändert werden können, dass man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure, entwickelt aus einem Gemisch von Kohlenpulver und Schwefelsäure, sättigt, bis sie nach schwefliger Säure riecht, wo sie dann ein Bisulfit ist. Dann vermischt man diese Lösung mit Natron-Schwefelleber, welche auf nassem Wege bereitet worden ist, bis ein kleiner Ueberschuss davon hinzugekommen ist, filtrirt und verdunstet sie nun zur Krystallisation.

Phosphorsaures Natron und Kohlensäure.

Pagenstecher *) hat bemerkt, dass phosphorsaures Natron, welches in trockner Gestalt kein Kohlensäuregas absorbirt, in aufgelöstem Zustande eine weit grössere Menge davon aufnimmt, als Wasser allein. Nach seinen Versuchen nimmt Wasser ohne Druck eine Quantität Kohlensäure auf, die für jedes Aequivalent von $Na^2\ddot{\overline{P}}$ zwei Aequivalente beträgt, woraus es wahrscheinlich wird, dass die Kohlensäure das Salz in $\dot{N}a\ddot{\overline{P}} + \dot{N}a\ddot{C}^2$ theilt.

Antimonsaures Natron.

Antimonsaures Natron schiesst nach Mitscherlich **) am besten aus einer Lösung an, welche einen Ueberschuss von kaustischem Natron enthält. Das Salz bildet quadratische Prismen mit horizontalen Endflächen. Die Ecken und Seiten-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 318.

**) Poggendorff's Annal. XLIX, p. 410.

kanten sind immer scharf. Die Prismen sind häufig so flach, dass sie Tafeln bilden. Bei allen Versuchen zur Darstellung des antimonigsauren Natrons erhielt Mitscherlich stets ein Salz, welches diese Form hatte und antimonsaures Natron war, während sich im Uebrigen Antimonoxyd in dem Ueberschuss von Natron aufgelöst befand. Dadurch wurde er zu der, S. 115 angeführten Ansicht von der Natur der Zusammensetzung der antimonigen Säure geführt.

Aepfelsaures Ammoniak.

Buchner*) d. J. hat das zweifach äpfelsäure Ammoniak untersucht. Es bildet grosse, schwerlösliche Krystalle in Gestalt von rectangulären Tafeln, deren Seiten zugeschärft sind. Sie gehören zu dem rhombischen System und sind in einer Richtung leicht spaltbar, weniger deutlich in der anderen, aber in der dritten gar nicht. Die Analyse stimmte ganz mit der Formel $N\dot{H}^4\bar{M} + \dot{H}\bar{M}$ überein.

Salze von Erden. Kohlensaure Talkerde.

J. Davy**) hat ein prismatisches Salz untersucht, welches aus einer Lösung der kohlensauren Talkerde in einem durch Druck mit Kohlensäure gesättigten Wasser angeschossen war. Es war gewöhnliche $\dot{M}g\ddot{C} + 3\dot{H}$, aber er gibt davon an, dass es durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt werde, sondern dass 1000 Th. Wasser von $+ 16^0$ 4 Th. von dem Salz auflösen, die durch Verdunstung der Lösung unverändert wieder erhalten werden können.

Borsaure Talkerde.

Rammelsberg***) hat das Doppelsalz von

*) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 694.

**) L. and. E. Phil. Mag. XVII, p. 346.

***) Poggend. Annal. XLIX, p. 451.

borsaurem Natron und borsaurer Talkerde untersucht, welches aus einer gemischten Lösung von Borax und schwefelsaurer Talkerde anschiesst. Die relativen Verhältnisse beider Salze können verändert werden und das Doppelsalz wird demnach immer von gleicher Beschaffenheit erhalten werden. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . .	8,437	2	7,995
Natron . . .	6,139	1	6,048
Borsäure . .	34,349	5	33,746
Wasser . . .	51,075	30	52,211

$= \dot{N}a\dddot{B}^2 + \dot{M}g^2\dddot{B}^5 + 30\dot{H}$.

Wird dieses Salz in vielem kalten Wasser aufgelöst und diese Lösung lange gekocht, so fällt daraus ein in der Wärme unlösliches Salz nieder, welches sich beim Erkalten wieder auflöst. Dieses Salz ist bereits früher von Wöhler beobachtet worden. Wird die Lösung kochend filtrirt und darauf das Salz gewaschen, so hat man eine wasserhaltige borsaure Talkerde, welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . .	34,42	3	33,18
Borsäure . .	20,62	1	18,67
Wasser . . .	46,96	10	48,15,

$= \dot{M}g^3\dddot{B} + 10\dot{H}$. Die Abweichung kann nur von der Gegenwart einer kleinen Portion eines weniger basischen Salzes, welches sich zugleich eingemischt hatte, herrühren.

Es ist wahrscheinlich, dass sowohl Kali als auch Ammoniak entsprechende Verbindungen mit Borsäure und Talkerde geben, aber diese sind

dann so leichtlöslich, dass sie sich nicht mit einiger Sicherheit abscheiden lassen und in einer sehr unreinen Mutterlauge zurückbleiben.

Kocht man eine gesättigte Lösung der Borsäure mit Talkerdehydrat, so erhält man eine Auflösung, aus welcher sich beim Verdunsten eine Salzrinde absetzt, die ein wasserhaltiges Triborat ist. Die Zusammensetzung wurde mit der Formel $\dot{M}g\ddot{B}^3 + 8\dot{H}$ übereinstimmend gefunden.

Wiewohl dasselbe Salz gewöhnlich auch erhalten wird, wenn man kohlensaure Talkerde in einer Lösung von Borsäure kocht, so hat Rammelsberg doch ein Mal auf diese Weise ein anderes Salz erhalten, welches sich körnig absonderte und bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . .	5,585	1	5,27
Borsäure . . .	54,184	6	53,41
Wasser . . .	40,231	18	41,32

$= \dot{M}g\ddot{B}^6 + 18\dot{H}$. Da die beiden letzten Salze wahrscheinlich als Doppelsalze von Talkerde und Wasser (als Basis) mit Borsäure anzusehen sind, so können sie vielleicht wohl in noch anderen Verhältnissen vorkommen.

Kohlensaure Beryllerde.

Graf Schaffgotsch*) hat die kohlensaure Beryllerde analysirt. Sie bestand aus 47,53 Beryllerde 17,57 Kohlensäure und 34,90 Wasser, entsprechend der Formel $\ddot{G}^2\ddot{C}^3 + 12\dot{H}$.

Metallsalze. Salze von Eisen. Lösliches Berlinerblau.

Stephen und Nash**) haben eine sehr einfache Methode entdeckt, um Berlinerblau in Wasser löslich zu machen. Man zieht aus dem ge-

*) Poggend. Annal. L, p. 185.

**) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 175.

wöhnlichen Berlinerblau die Thonerde und das überschüssige Eisenoxyd, indem man es mit Salzsäure übergiesst und damit einige Stunden stehen lässt, worauf die Säure daraus wieder gut ausgewaschen wird, oder man wendet auch sogenanntes Pariserblau an, welches rein ist. Wird das reine oder gereinigte Berlinerblau mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts krystallisirter Oxalsäure und ein wenig Wasser gerieben, bis alles vollkommen vermischt ist, so löst sich das Eisensalz mit Beibehaltung seiner Farbe in zugesetztem Wasser auf, so dass die Lösung durch Papier filtrirt werden kann. Bleibt dabei auf dem Filtrum etwas ungelöstes zurück, so löst sich dieses in mehr zugesetztem Wasser auf. Zur Verdünnung wendet man so viel Wasser an, dass dieses 40 bis 50 Mal so viel an Gewicht beträgt, wie das Berlinerblau. Man erhält eine tief blaue Flüssigkeit, die als Saftfarbe und zum Schreiben als Tinte gebraucht werden kann. — Bereitet man das Berlinerblau selbst, und vermischt man die ausgewaschene noch feuchte Masse mit ein wenig Oxalsäure, so verwandelt sie sich in einen Syrup. Man darf nicht glauben, dass viele Oxalsäure es löslicher macht, im Gegentheil kann ein grösserer Ueberschuss davon dazu beitragen, das aufgelöste wieder auszufällen. Wird aber dann die Lösung filtrirt, so löst sich der Niederschlag in reinem Wasser.

Der blaue Niederschlag, welcher durch Vermischung eines Eisenoxydulsalzes mit Kaliumeisencyanid erhalten wird, gleicht im Ansehen vollkommen dem Berlinerblau. Aber er muss, wenn die Zersetzung gerade auf geschieht, eine andere

Zusammensetzung haben und aus $3FeCy + FeCy^5$ bestehen. Völckel*) hat auf Wöhler's Veranlassung dieses Salz analysirt und es bestehend gefunden aus 39,689 Eisen, 7,805 Kali und 52,506 Cyan, zusammengesetzt nach der Formel $(FCy^3 + 3KCy) + 4(FeCy^3 + 3FeCy)$. Es ist also dem in Wasser löslichen Berlinerblau nahe verwandt, welches ich analysirt und beschrieben habe **).

Angebliche Cyaneisen-Verbindung.

Jonas***) gibt Folgendes an: wenn man unterchlorige Säure aus gewöhnlichem Bleichkalke durch Salzsäure entwickelt und das dabei sich entwickelnde Gas in eine Lösung von Kaliumeisencyanür leitet, bis ein Ueberschuss davon hinzugekommen ist, so nimmt die Flüssigkeit nicht den Geruch nach Chlorcyan oder Blausäure an, sondern sie wird dunkelgelb ins Grüne. Nach der Verdunstung gibt sie blass rothgelbe Krystalle, die denen von Kaliumeisencyanid sehr ähnlich sind, aber von diesen sich dadurch unterscheiden, dass sie mit Eisenoxydsalzen einen grünen Niederschlag geben. Dieser Niederschlag scheint nicht Pelouze's grünes Cyaneisen, $FeCy + FeCy^3$, zu sein, weil er in der Luft nicht blau wird, und als Farbstoff auf Zeugen befestigt werden kann. Jonas gibt nicht an, wie man sich zu verhalten hat, um aus Chlorkalk und Salzsäure unterchlorige Säure und nicht Chlor zu bekommen; dessen ungeachtet verdient die Angabe Aufmerksamkeit, weil die Thatsache, wenn sie richtig beobachtet worden ist, genauer studirt zu wer-

*) Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, p. 359.

**) Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage. IV, p. 416.

***) Archiv der Pharmacie, XXIII, p. 33.

den verdient. Sein neues Salz fällt die Eisenoxydulsalze blau, es kann also nicht $\mathrm{Fe\,Cy} + \mathrm{Fe\,Cy}^3$ oder Pelouze's Cyanverbindung sein.

Kieselsaures Eisen.

Mulder*) hat den sogenannten Arbor martis untersucht, welcher gebildet wird, wenn man ein Stück von einem festen Eisenoxydulsalz in eine Lösung von Liquor silicum (eine Lösung von kieselsaurem und kohlensaurem Kali) legt. Die Bildung von Zweigen entsteht dadurch, dass sich eine Blase von Kohlensäuregas entwickelt neben einem Niederschlag, welcher jene umgibt; in dem Maasse, wie die Gasblase aufsteigt, wird sie von dem Niederschlage umgeben, so dass sie aus der gefällten kieselsauren Verbindung ein hohles Rohr bildet. Jeder Zweig endigt oben mit einer abgerundeten Spitze und das Rohr ist mit Kohlensäuregas gefüllt, wenn sich die Spitze nicht geöffnet hat und die Kohlensäure entwichen ist. Mulder sammelte die so gebildeten Zweige, zerrieb sie in Wasser, wusch die Masse aus und analysirte sie, wobei sich das Eisenoxydul völlig oxydirte. Er fand darin kieselsaures Eisenoxyd, chemisch verbunden mit kohlensaurem Kali nach der Formel $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}$. Beim Eintropfen einer Lösung von Eisenchlorid in die Kieselflüssigkeit wurde dagegen ein anders zusammengesetzter Niederschlag erhalten, welcher sich der Formel $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}^2 + 2\ddot{\mathrm{F}}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + 2\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}$ näherte.

Essigsaures Eisenoxyd.

Bette**) hat das lösliche essigsaure Eisenoxyd analysirt, welches erhalten wird, wenn man reines und noch feuchtes Eisenoxydhydrat in Essig-

*) Bullet. des Sc. phys. et nat en Neerlande, 1840. p. 182.
**) Annal. der Ch. und Pharmac. XXXIII, p. 136.

säure von 1,045 specif. Gewicht auflöst, und diese in geringerer Menge anwendet, als zur Auflösung der ganzen Oxyd-Quantität erforderlich ist. Es ist ein basisches Salz, welches bei 3 übereinstimmenden Analysen nach der Formel $\ddot{\text{F}}\text{e}\bar{\text{A}}^3 + 2\ddot{\text{F}}\text{e}$ zusammengesetzt war. Das Resultat dieser Analyse weicht bedeutend ab von dem von Jansen mitgetheilten, (im vorigen Jahresbericht, S. 158), nach welchem die Essigsäure genau mit doppelt so viel Eisenoxyd verbunden sein müsste, als Bette gefunden hat.

Weinsaures Eisen und weinsaures Kali.

Wackenroder*) hat zu zeigen gesucht, dass das Salz, welches durch Digestion von saurem weinsaurem Kali mit Wasser und Eisenfeilspänen erhalten wird, ganz identisch ist mit dem, welches aus demselben sauren Salz mit Eisenoxyd entsteht. Diese Untersuchung bestätigt also die Angaben Soubeiran's und Capitaine's über das letztere, Jahresb. 1841, S. 160, und erklärt zugleich, was dabei vorgeht.

Chlornickel-ammonium.

Erdmann**) hat die blauen Krystalle von Chlornickelammoniak analysirt, welche auf nassem Wege gebildet werden. Sie haben ganz dieselbe Zusammensetzung wie die farblose Verbindung, welche durch Sättigung von Nickelchlorid mit trocknem Ammoniakgas erhalten wird, nämlich $= \text{NiCl} + 3\text{NH}^3$. Nach der Farbe hätte man einen Gehalt von chemisch gebundenem Wasser darin vermuthen können; Erdmann scheint sie aus dem Umstande zu erklären, dass das auf nas-

*) Archiv der Pharmacie, XXI, p. 65.

**) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 444.

sem Wege erhaltene Salz krystallisirt und das andere dagegen pulverförmig ist.

Essigsaures Zinkoxyd.

Völckel [*]) hat wasserfreies essigsaures Zinkoxyd der trocknen Destillation unterworfen und dabei, ausser den Producten der Zersetzung der Essigsäure als: Aceton, Kohlensäure, Brandöl (Dumasin) und freier Essigsäure, ein krystallisirtes Sublimat erhalten. In der Retorbe blieb reines Zinkoxyd zurück, verunreinigt durch etwas Kohle. Das Sublimat war essigsaures Zinkoxyd mit überschüssiger Essigsäure. Aber dieser Ueberschuss an Essigsäure war so lose gebunden, dass er schon in der Luft davon abdunstete, so dass keine Analyse damit angestellt werden konnte. Wasserfreies essigsaures Zinkoxyd, in warmer concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung aufgelöst, setzte eine ähnliche, aber eben so lose, krystallisirte Verbindung ab. Als er wasserfreies essigsaures Zinkoxyd die Dämpfe von Essigsäure, welche durch Schwefelsäure aus einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreien, essigsauren Zinkoxyds entwickelt wurde, absorbiren liess, entstand eine Verbindung, aus welcher bei dem Kochpunkte der Essigsäure, + 120°, nichts abdestillirte, die aber bei + 140° die hinzugekommene Säure abgab, frei von Zinksalz.

Schwefelsaures Bleioxyd; Lösungsmittel dafür.

Wöhler [**]) hat angegeben, dass schwefelsaures Bleioxyd sich leicht und in Menge in einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak selbst bei Ueberschuss von Ammoniak auflöst.

---

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 220.
**) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 235.

Eine stark gesättigte Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer steifen Gelée, wie Kieselsäure.

Salpetrigsaures Bleioxyd.

Peligot*) hat drei Salze untersucht, die sich beim Kochen des salpetersauren Bleioxyds mit metallischem Blei bilden, von denen auch ich vor fast 30 Jahren zwei analysirt habe. Für die analysirten Salze gibt er die Formeln: $\dot{Pb}^2\overset{\cdots}{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$, $\dot{Pb}^7\overset{\cdots}{\bar{N}} + 3\dot{\bar{H}}$ und $\dot{Pb}^4\overset{\cdots}{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$. Von diesen habe ich das erste und letzte analysirt. Ich habe von dem ersteren einen gleichen Gehalt an Bleioxyd bekommen und von dem letzteren sind unsere Resultate gleich. Das mittelste Salz sah ich als ein Gemisch an und analysirte deshalb dasselbe nicht. Bei meinen Versuchen wurde die Oxydationsstufe des Stickstoffs in dem ersten Salze zu $\overset{\cdots}{\bar{N}}$ berechnet, und was von dem beim Glühen des Salzes sich Verflüchtigenden nicht salpetrige Säure war, wurde als Wasser in Rechnung gebracht. Chevreul legte nachher dar, dass die Salze, welche auf die angefürte Weise gebildet werden, auch basische salpetersaure Salze enthalten, und dieses zeigte sich auch bei den Versuchen, welche ich später anstellte und deren collectives Resultat ich in meinem Lehrbuche der Chemie beim salpetrigsauren Bleioxyd angegeben habe. Peligot hat den Oxydationsgrad des Stickstoffs auf die Weise bestimmt, dass er das Salz in Essigsäure auflöste und Bleisuperoxyd zusetzte, wodurch die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt wurde. Dann löste er die zu Bleioxyd reducirte Portion auf, wobei der Gewichtsverlust des Superoxyds die Quantität von Sauerstoff auswies, welche zur

*) L'Institut, 1840. p. 361.

Verwandlung der Stickstoffverbindung in Salpetersäure verbraucht worden war. Gegen dieses Verfahren, welches gut ausgedacht erscheint, ist kein Einwand zu machen, es muss ein richtiges Resultat geben, wenn es genau ausgeführt wird. Peligot führt an, dass es wohl nicht richtig sein dürfte, die Salze nach den jetzt angegebenen Formeln zusammengesetzt zu betrachten, sondern dass sie wohl als aus einem Nitrat und einem Nitrit zusammengesetzt angesehen werden müssten. Dann wird die Formel für das erste Salz $\dot{Pb}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}\dot{\bar{H}}^2 + \dot{Pb}^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ und die für das letztere $\dot{Pb}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \dot{Pb}^4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$. Dieses Salz, welches vorher nicht als ein eignes Salz beobachtet worden ist, soll in dem Augenblicke hervorgebracht worden sein, wo 2 Atomgewichte salpetersaures Bleioxyd 3 Atomgewichte metallisches Blei aufgenommen haben. Es schiesst in orangefarbenen Krystallen an und ist so schwerlöslich, dass es 300 Th. kochenden und 1250 Th. kalten Wassers zur Auflösung bedarf.

Chromsaures Bleioxyd.

Marchand*) hat gezeigt, dass, wenn chromsaures Bleioxyd für sich geglüht wird, die Säure darin einen Theil Sauerstoff verliert, jedoch nicht ganz zu Chromoxyd reducirt wird. Als Chromoxyd mit mehr Bleioxyd, als zur Sättigung der Säure erforderlich gewesen sein würde, genau vermischt und in Sauerstoff geglüht wurde, so nahm es dieselbe Quantität Sauerstoff auf, welche sich beim Glühen des Salzes nicht aus der Säure austreiben liess. Dieses beweist, dass bei einem gewissen Zersetzungsgrade eine bestimmte Verbindung entsteht, die in höherer Temperatur bestän-

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 16.

dig ist. Von 4 Atomen chromsauren Bleioxyd gingen 3 Atome Sauerstoff verloren. Dies lässt sich durch die Formel $\dot{P}b\dddot{C}r + \dot{P}b^3\ddot{C}r^2$ ausdrücken.

Chromsaures Zinnoxyd.

Fällt man, nach Leykauf*) eine mit Salpetersäure oxydirte Lösung von Zinnchlorür, nachdem sie mit 1/4 vom Gewicht des Zinnsalzes Salzsäure vermischt worden ist, mit neutralem chromsauren Kali und glüht den gewaschenen braunen Niederschlag stark, so wird er violett und kann als Glasur- und Email-Farbe angewendet werden, wobei er das klarste Rosenroth bis dunkelste Violett gibt (Vergl. Jahresb. 1838, S. 112).

Chlorkupfer.

Mitscherlich**) hat angegeben, dass Kupferchlorür, besonders das aus der Lösung des Chlorids durch Zinnchlorür ausgefällte, wenn es in erhitzter Salzsäure bis zur Sättigung aufgelöst wird, daraus beim Erkalten in farblosen Krystallen anschiesst. Diese Krystalle bilden Tetraëder. Das Chlorür löst sich in warmen Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium. Aus der Chlorkaliumlösung schiesst $2K\text{Cl} + \text{Cu}\text{Cl}$ in wasserfreien Krystallen an, von der Form des Chlorkaliums. Das Natriumdoppelsalz ist zu leichtlöslich, um krystallisirt erhalten zu werden.

Die Doppelsalze des Chlorids mit Chlorkalium und Chlorammonium krystallisiren in Gestalt von Quadratoctaëdern und bestehen aus $K\text{Cl} + \text{Cu}\text{Cl} + 2\dot{H}$ und $NH^4\text{Cl} + \text{Cu}\text{Cl} + 2\dot{H}$.

Zink- und Kupfer-Salze mit Ammoniak.

Kane***) hat die Verbindungen von mehreren Zink- und Kupfersalzen mit Ammoniak, so wie

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 127.

**) Poggend. Annal. XLIX, p. 401.

***) Annal. de Ch. et de Phys. LXII, p. 263.

auch mehrere basische Salze untersucht. In Betreff derselben, so wie auch in Rücksicht seiner theoretischen Ansichten darüber, welche ausserdem in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden sind, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Quecksilberchlorür.

Mialhe*) hat auf die Eigenschaft des Quecksilberchlorürs aufmerksam gemacht, durch Behandlung mit den Auflösungen der Chlorüre von Kalium, Natrium und Ammonium die Bildung von Chloriddoppelsalzen und reducirtem Quecksilber zu veranlassen. Dieser Umstand ist von den Aerzten sehr zu beachten. Man hat Beispiele von tödlichen Vergiftungen durch Calomel mit Salmiak. Der Apotheker Pettenkofer, welcher wegen eines begangenen Missgriffs angeklagt wurde, zeigte zu seiner Vertheidigung, dass Salmiak mit Wasser und Calomel die Bildung von einem Chloriddoppelsalz und reducirtem Quecksilber veranlasst.

Quecksilberchlorid-Ammoniak.

Mitscherlich**) hat eine neue Verbindung von Quecksilberchlorid und Ammoniak entdeckt. Man erhitzt eine mit kaustischem Ammoniak vermischte Lösung von Salmiak bis zum Kochen und setzt eine Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, so lange sich der Niederschlag wieder auflöst. Beim Erkalten schiesst ein Salz in Granat-Dodecaëdern an, welches $HgCl + NH^3$ ist.

Quecksilberjodür.

Souville***) hat gezeigt, dass Quecksilberjodür sich beim Behandeln mit Salpeter oder con-

*) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 108.

**) Poggendorff's Annal. XLIX, p. 406.

***) Daselbst, p. 474.

centrirter Schwefelsäure in der Wärme unter Entwickelung von Stickoxyd oder schwefliger Säure auflöst und dass aus der Lösung beim Erkalten ein Salz anschiesst, welches im ersteren Falle $\dot{\overline{Hg}}\overline{\ddot{\ddot{N}}} + \overline{Hg}J$ und im letzteren Falle $\dot{Hg}\dddot{S} + \overline{Hg}J$ ist. Beide schiessen in blättrigen Krystallen an und werden durch Wasser zersetzt,

Schwefelsaures und salpetersaures Quecksilber mit Ammoniak.

Kane *) hat die Verbindungen verschiedener Quecksilbersalze mit Ammoniak beschrieben. Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd wird bei der Behandlung mit Ammoniak in der Wärme weiss und es ist dann eine Amidverbindung, die aus $\dot{Hg}^3\dddot{S} + \overline{Hg}\overline{N}\overline{H}^2$ besteht. Beim Erhitzen wird es anfänglich braun und darauf ganz zersetzt. Nach den von Mitscherlich, S. 89, angeführten Versuchen ist es wahrscheinlich, dass die braune Verbindung, bei deren Entstehung sich Wasser zeigt, $= \dot{Hg}\dddot{S} + Hg^3\overline{N}$ ist, also Stickstoffquecksilber enthält.

Mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Ammoniak wird eine ähnliche graue, pulverförmige Verbindung erhalten, die nach Kane's Analyse aus $\dot{\overline{Hg}}^3\dddot{S} + \overline{Hg}\overline{N}\overline{H}^2$ besteht.

Wird eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit verdünntem kaustischem Ammoniak gefällt, so bekommt man einen milchweissen Niederschlag, der sich schwierig absetzt und nach Kane's Analyse aus $\dot{Hg}^3\overline{\ddot{\ddot{N}}} + \overline{N}\overline{H}^3$ besteht. Wird dieses Pulver mit Wasser gekocht, oder geschieht die Fällung in der Kochhitze, so erhält man ein körniges schmutzig weisses Pul-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXII, p. 225.

ver, welches Kane als aus $Hg^3\ddot{N} + Hg NH^2$ zusammengesetzt erklärt.

Kaliumeisencyanür mit Quecksilbercyanid.

Kane *) hat ferner eine neue Verbindung von Quecksilbercyanid mit Kaliumeisencyanür entdeckt, welche erhalten wird, wenn man 2 Th. von dem ersteren und 1 Th. von dem letzteren Salze zusammen in Wasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Das Salz schiesst in Krystallen an, die in Betreff ihrer Farbe und Form denen von Kaliumeisencyanür ähnlich sind, in der Wärme Wasser verlieren und, wie diese, weiss werden. Sie bestehen aus $Fe Cy + 2K Cy + 3Hg Cy + 4\dot{H}$. Eine gewöhnliche fabrikmässige Darstellungs-Methode des Quecksilbercyanids besteht darin, dass man schwefelsaures Quecksilberoxyd durch Cyaneisenkalium zersetzt. Wird dabei ein Ueberschuss von dem letzteren angewandt, so erhält man auch dieses Salz eingemischt und in demselben Verhältnisse weniger Cyanid.

Platinchlorid mit Stickoxyd und Salzsäure.

Rogers und Boye **) haben gefunden, dass, wenn eingetrocknetes Platinchlorid mit vielem starken Königswasser vermischt und zur dünnen Syrupconsistenz abgedunstet wird, der grösste Theil von dem Chlorid ungelöst bleibt, aber verbunden mit Stickoxyd. Es wird auf einem Filtrum gesammelt, in einer Presse getrocknet, und gegen die Feuchtigkeit der Luft wohl geschützt aufbewahrt. Es ist ein gelbes Pulver, dessen kleinste Theile sich unter dem Mikroscope krystallisirt zeigen. Es ist unveränderlich bei + 100°, zer-

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 405.

**) Privatim mitgetheilter Abdruck aus den Trans. of the Americ. Phil. Society. T. VI, P. 1, p. 59.

fliesst in der Luft und zersetzt sich beim Auflösen in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unter Entwickelung von Stickoxydgas. Die Lösung des Salzes in Wasser ist nach der Abscheidung des Stickoxyds stark sauer. Chlorkalium fällt daraus das Chlorid und bei der Destillation der sauren Flüssigkeit geht reine verdünnte Salzsäure über. Das Verhältniss zwischen Platinchlorid und Salzsäure ist $= Pt€l^2 + H€l$, und davon sind 5 Atome verbunden mit 2 Atomen $\dddot{N}$ und 10 Atomen Wasser $= 5\,(Pt€l^2 + H€l) + 2\dddot{N} + 10\dot{H}$. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Platin	41,26	5	41,82
Wasserstoff . .	0,42	30	0,43
Chlor	43,89	10	45,01
Stickoxyd . . .	4,90	2	5,11
Sauerstoff . . .	7,06	10	7,63
	97,53.		100,00.

Chemische Analyse. Abich's Methode, alkalihaltige Silicate zu analysiren.

Für die Analyse von alkalihaltigen Silicaten hat Abich *) folgende Abänderung bei der Anwendung der Baryterde angegeben: Das Mineral wird zu einem mässig feinen Pulver gerieben und in einem Platintiegel mit der 4 fachen Gewichtsmenge kohlensaurer Baryterde vermischt. Der Platintiegel wird bedeckt in einen feuerfesten Thontiegel eingesetzt, in ein Bad von Talkerde, und der Thontiegel mit seinen Deckel bedeckt. Die Erhitzung geschieht in Sefströms Esse auf die Weise, dass, wenn die ganze Kohlenmasse glühend geworden ist, ein starkes Gebläse Feuer ge-

*) Poggend. Annal. L, p. 125.

ben wird, so dass die Hitze bald ihr Maximum erreicht, welches für alkalihaltigere Mineralien 8 bis 10 Minuten und für weniger alkalihaltige 15 Minuten lang fortgesetzt wird. Bei dieser stärkeren Hitze schmilzt die Masse und die Zersetzung geschieht vollständig. Zeigt sich die Masse beim Herausnehmen körnig und blasig, so muss sie aufs Neue eingesetzt und bis zum völligen Schmelzen erhitzt werden. Die Methode lässt sich auch bei nicht alkalihaltigen Mineralien anwenden, welche bisher zur Zersetzung durch Glühen kaustisches Alkali erforderten, wie z. B. Corund und Disthén.

Rose's Methode zur Analyse von Aluminaten.

H. Rose *) hat gezeigt, dass Corund und Aluminate als feines Pulver beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgelöst werden, so dass die geschmolzene Masse nachher vollständig in Wasser löslich ist. Das Mineral wird in einem Stahlmörser zu feinem Pulver zerstossen, dieses durch Leinwand gebeutelt und dann in einem Platintiegel mit einem Ueberschuss von saurem schwefelsauren Kali über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschmolzen. Das Mineral wird nicht in einem Kieselmörser feingerieben, weil es dadurch kieselsäurehaltig wird. Rose hat durch Versuche gezeigt, dass der Gehalt an Kieselsäure, welcher bei den von Corund, Spinell, Gahnit, Cymophan u. s. w. angegebenen Analysen erhalten worden ist, bei allen von solcher aus dem Mörser hinzugekommener Kieselsäure herrührt, und dass sie, wenn die Analyse auf die eben angeführte Weise angestellt wird, kieselsäurefrei

*) Poggend. Annal. LI, p. 245.

gefunden werden. Rose hebt im Uebrigen die Nothwendigkeit hervor, die Thonerde, welche auf diese Weise als basische schwefelsaure ausgefällt erhalten wird, aufs Neue in Salzsäure aufzulösen und mit Ammoniak wieder auszufällen, um sie zur Wägung rein zu erhalten.

Scheidung der Thonerde und Beryllerde.

C. G. Gmelin *) und Graf Schaffgotsch **) haben gleichzeitig entdeckt, dass die Beryllerde aus ihrer Auflösung in kaustischem Kali beim Kochen ausgefällt wird, wenn die Lösung verdünnt ist, während die Thonerde aufgelöst bleibt. Man hat also für ihre Ausziehung und Scheidung den doppelten Ausweg, dass man sie beide entweder durch Kochen in einer concentrirten Kalilauge, die man kochend anwendet und aus welcher die Beryllerde nicht gefällt wird, auflöst, die Lösung erkalten lässt, verdünnt, das Ungelöste auswäscht und die Beryllerde darauf durch Kochen der verdünnten Lösung, welches eine Weile fortgesetzt werden muss, ausfällt, oder auch dass man die Probe sogleich mit einer verdünnten kochenden Kalilauge übergiesst und damit im Kochen zuerst die Thonerde, und darauf die Beryllerde aus der gewaschenen Masse durch Kochen mit concentrirter Kalilauge auszieht. Es ist wahrscheinlich, dass die aus einer verdünnten Kalilauge durch Kochen ausgefällte Beryllerde chemisch gebundenes Kali enthält, weil sie hernach in kalter Kalilauge unlöslich ist, aber sie verliert durch Waschen alles Kali und wird darauf in kalter verdünnter Lauge wieder auflöslich. Diese Scheidungsme-

---

*) Poggend. Annal. L, p. 175.

**) Daselbst, p. 183.

thode der beiden Erden scheint die gewöhnliche mit kohlensaurem Ammoniak zu übertreffen, von dem immer ein sehr grosser Ueberschuss angewandt werden muss und worin sich ein wenig Thonerde zugleich mit auflöst.

Bestimmung kleiner Gehalte an Phosphorsäure.

Bekanntlich löst Essigsäure die basischen Salze von Thonerde, Bleioxyd, Eisenoxyd u. s. w. nicht auf. Schulze*) hat diesen Umstand zur Entdeckung von Phosphorsäure bei Analysen von Ackererden, Sumpferzen u. s. w. benutzt. Die durch Brennen von organischen Stoffen befreite Masse wird in Königswasser aufgelöst und die Lösung mit kaustischem Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag, welcher ausser Eisenoxydhydrat, Thonerde, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde u. s. w. enthalten kann, wird mit einer etwas verdünnten Essigsäure behandelt, die entweder phosphorsaures Eisenoxyd allein oder ein Gemisch von diesem und phosphorsaurer Thonerde ungelöst zurücklässt. In diesem ungelösten Theil ist dann die Phosphorsäure vor dem Löthrohr zu entdecken, und sie kann daraus auf gewöhnlichen Wegen zur quantitativen Bestimmung geschieden werden.

Scheidung des Chlormagnesiums von Chlorkalium und Chlornatrium.

Bei Mineral- und Wasser-Analysen ist es häufig eine grosse Schwierigkeit aus den Chlorüren von Alkalien, die bestimmt werden sollen, die letzten Spuren von Talkerde zu entfernen. Dieses geschieht sehr leicht, wenn man die concentrirte Lösung mit Quecksilberoxyd behandelt und damit eintrocknet. Das Chlormagnesium verwandelt sich in Talkerde und Quecksilberchlorid, welches sich mit den alkalischen Chlorüren zu einem

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 381.

Doppelsalz verbindet. Die Masse wird aufs Neue aufgelöst, filtrirt, zur Trockne verdunstet und zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids erhitzt. Die Talkerde wird wieder erhalten, wenn man davon das ungelöste Quecksilberoxyd durch Glühen verflüchtigt hat. Es verdient versucht zu werden, ob nicht auch Kalkerde und Talkerde auf dieselbe Weise von einander geschieden werden können.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, ein in mehreren Fällen vortreffliches Scheidungsmittel.

Im Allgemeinen bedienen wir uns in der analytischen Chemie zu wenig der Quecksilberpraeparate, mit denen doch häufig vollständige Scheidungen ausgeführt werden können, wobei das Quecksilber sich durch Glühen verflüchtigen lässt. Vauquelin's sinnreiche Methode, die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen und den Niederschlag zu glühen, kann in mehreren ähnlichen Fällen mit vielem Vortheil angewandt werden, z. B. zur Bestimmung der Wolframsäure und Antimonsäure, welche sonst so schwierig in einer solchen Gestalt geschieden werden können, dass sich ihr Gewicht bestimmen lässt. Hat man eine Lösung derselben in Alkali, so sättigt man sie mit verdünnter Salpetersäure bis zur anfangenden Fällung, und fällt sie dann mit salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, worauf selbst ein wenig von dem Oxydulsalz mit Ammoniak ausgefällt werden kann, der grössern Sicherheit wegen, was jedoch gewöhnlich nicht erforderlich ist. Der gewaschene Niederschlag lässt beim Glühen Wolframsäure und antimonige Säure zurück.

Scheidung des Zinks von Nickel oder Kobalt.

Die Angaben, welche wir über die Scheidung des Zinks von Kobalt und Nickel haben, geben

in quantitativer Hinsicht unbefriedigende Resultate. Kalihydrat löst Zinkoxyd aus der Verbindung auf, aber nicht vollständig, man kann die verbundenen Oxyde mit Kalilauge kochen, jedesmal mit einer gleichen Quantität, und jedesmal zieht sie eine kleinere Quantität Zinkoxyd aus, als das vorhergehende Mal, aber immer bleibt ein Kobaltoxyd oder Nickeloxyd zurück, welches vor dem Löthrohr mit Soda auf der Kohle einen deutlichen Zinkbeschlag gibt. Durch Erhitzung in einem Strom von Salzsäuregas bis zum anfangenden Glühen, bekommt man ein passabeles Resultat, es destillirt Chlorzink über, aber das zuletzt übergehende zieht sich ins Grüne und das Chlornickel wird dennoch nicht zinkfrei. Ausserdem ist dieses nun unlöslich in Wasser und Säuren und bedarf dazu einer mehrtägigen Einwirkung. Aber es kann leichter zersetzt werden durch Vermischung mit kohlensaurem Natron, Verdunstung bis zur Trockne und gelinde Glühung.

Ich habe folgende Methode zur vollständigen Abscheidung des Zinkoxyds aufgefunden, welche vollkommen ihrem Zweck entspricht. Der grösste Theil des Zinkoxyds wird mit kaustischem Kali ausgekocht und aus diesem wieder abgeschieden. Das Ungelöste wird anfangs mit kaltem und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, bis aller Kaligehalt ausgezogen worden ist. Darauf wird das Oxyd geglüht, gewogen, in einem Porcellantiegel mit pulverisirtem reinen Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurücklässt, weshalb er aus einer Lösung in Alkohol umkrystallisirt sein muss) und der Zucker durch vorsichtige Erhitzung verkohlt. Denn setzt man den Tiegel mit seinem

Deckel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten, Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Ich habe dabei einen tragbaren Luhme'schen Ofen angewandt. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, Nickel und Kobalt bleiben mit Kohle verbunden zurück und das Zink raucht vollständig weg. Die zurückbleibenden Metalle werden in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einem gewogenen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand stark geglüht und gewogen. Der Verlust an Gewicht ist das weggetriebene Zinkoxyd.

Eine Hauptbedingung für diese Methode ist das vorhergehende vollständige Auswaschen des Oxyds, weil, wenn es kalihaltig ist, das Kali auf die Glasur des Porcellantiegels einwirkt. Aus dem geglühten Oxyd kann dann mit kochendem Wasser eine Spur Kali ausgezogen werden. Man thut daher immer gut, das gemischte Oxyd, nachdem es ausgewaschen und geglüht worden ist, mit kochendem Wasser auf einen Kaligehalt zu prüfen, welcher dann ausgezogen werden kann, bevor es zu der Glühungsprobe gewogen wird.

Einer anderen Methode hat sich Ullgren*) bedient. Er fällt die gemischten und aufgelösten Oxyde von Nickel, Kobalt und Zink, die vorher von Erden und anderen Metalloxyden befreit worden sein müssen, mit kohlensaurem Natron, verdunstet sie damit bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, so dass davon durch Wasser

*) Privatim mitgetheilt.

mit dem kohlensauren Natron nichts wieder aufgelöst wird. Die Oxyde werden gesammelt, gewaschen, gewogen und in einer an einem Barometerrohr ausgeblasenen Kugel mittelst Wasserstoffgas reducirt, aber bei nur anfangender Glühhitze; so bald die Bildung von Wasser aufhört, lässt man die reducirte Masse in einem fortfahrenden Strom von Wasserstoffgas erkalten. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen und mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme gelassen, z. B. bei + 40°. Das Zinkoxyd, welches auf diese Weise nicht reducirt worden ist, löst sich in dem kohlensauren Ammoniak vollkommen auf, und das Nickel so wie Kobalt, welche nun zinkfrei zurückgeblieben sind, werden mit kohlensaurem Ammoniak gewaschen. Die Ammoniaklösung lässt beim vorsichtigen Verdunsten das Zinkoxyd zurück, welches geglüht und gewogen wird. Nickel und Kobalt werden in Salpetersäure aufgelöst und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Zu diesem Versuch ist es erforderlich, dass das Oxyd, welches zur Reduction angewandt wird, fein vertheilt sei, so dass alles Zinkoxyd von dem kohlensauren Ammoniak berührt wird; ist es dieses nicht, so muss es vorher zum feinsten Pulver gerieben werden.

Scheidung der Talkerde von Kobalt- und Nickeloxyd.

Ullgren*) scheidet die Oxyde des Nickels und Kobalts von Talkerde auf folgende Weise: die gemeinschaftliche Auflösung wird durch ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kali und Kali-

*) Privatim mitgetheilt.

hydrat gefällt. Dadurch fallen Kobalt und Nickel als Superoxyde nieder, vermischt oder verbunden mit Talkerdehydrat. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen und bei $+ 30^0$ bis 40^0 noch feucht mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, die man im Ueberschuss hinzusetzt, digerirt. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von Mg€l + 3 Hg€l und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird. Die Lösung und das Waschwasser werden in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockne verdunstet, darauf das Quecksilberchlorid durch Erhitzung ausgetrieben und der Rückstand mit reiner Salpetersäure übergossen, welche im Wasserbade abgedunstet wird unter Entwickelung von Chlor und Stickoxyd. Die dabei zurückbleibende salpetersaure Talkerde wird nun geglüht und gewogen. Die Oxyde von Nickel und Kobalt werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf gewöhnliche Weise geschieden.

Scheidung des Nickels und Kobalts von Mangan.

Ullgren scheidet ferner Mangan von Nickel und Kobalt auf folgende Weise: die gemeinschaftliche Auflösung dieser Oxyde wird mit unterchlorigsaurem Kali und Kalihydrat gefällt, wobei sie als Superoxyde niederfallen. Ein wenig Mangan bleibt als Säure in der Lösung zurück, welches durch Vermischung der abfiltrirten Lösung mit Alkohol oder Ammoniak und Kochen mit Leichtigkeit ausgefällt wird. Die gewaschenen Superoxyde werden dann in einem Platingefäss in reiner, vollkommen kieselsäurefreier, aber verdünnter Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss ver-

setzt und das Gemisch bis nahe zum Kochen erhitzt. Bei der Auflösung in Fluorwasserstoffsäure entwickelt sich Sauerstoffgas aus den Superoxyden von Nickel und Kobalt, und ein Theil des gelösten Manganfluorids wird in Mangansuperfluorid verwandelt. Das Ammoniak reducirt beim Erhitzen sowohl dieses, als auch eine Portion Kobaltfluorid, so dass Manganoxyd allein gefällt wird und Kobalt- und Nickelfluorur sich in der Ammoniak-Flüssigkeit auflösen. Die Methode erfordert, dass man mit einem Trichter von reinem Silber versehen sei, zur Filtrirung der Lösung und Auswaschung des Manganoxyds, so wie auch dass man das Durchgehende in einem Gefäss von Platin aufsammele, weil Glas und Porcellan nicht angewandt werden können. Das Manganoxyd soll auf diese Weise frei von einer Einmischung von Nickel und Kobalt erhalten werden. Die Lösung in Ammoniak wird verdunstet, das Fluor durch Schwefelsäure ausgetrieben, u. s. w.

Quantitative Scheidung von Blei und Wismuth.

Ullgren gibt an, dass Blei und Wismuth mit Leichtigkeit auf die Weise geschieden werden können, dass man die mit kohlensaurem Ammoniak gefällten Oxyde in Essigsäure auflöst und in diese Auflösung gewogenes, reines, ausgewalztes und an der Oberfläche völlig metallisches Blei stellt, so dass dieses gegen den Zutritt der Luft genau von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäss wird verschlossen und einige Stunden lang hingestellt. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald alle Ausscheidung aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespült und der Bleistreifen getrocknet und gewogen. Das Wismuth

wird auf ein Filtrum genommen, mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gewaschen, in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand geglüht und als Wismuthoxyd gewogen. Die Bleilösung wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust des angewandten metallischen Blei's weist aus, wie viel Bleioxyd von diesem hinzugekommen ist.

Löslichkeit des Eisenoxyds in kohlensaurem Ammoniak.

Wöhler *) hat bemerkt, dass frisch gefälltes Eisenoxydhydrat vollkommen in kohlensaurem Ammoniak auflöslich ist, wenn dieses in hinreichender Quantität hinzugesetzt wird. Es ist lange bekannt gewesen, dass sich das Hydrat des Eisenoxyds in den Bicarbonaten der Alkalien auflöst. Inszwischen hat man keine besondere Aufmerksamkeit auf diese Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak gerichtet, welche als ein Hinderniss für die Ausfällung des Eisenoxyds durch kohlensaures Ammoniak erscheinen muss, die bei der Analyse von Mineralien, die Talkerde und zugleich Thonerde enthalten, oft nothwendig ist. Ich habe jedoch gefunden, dass die Lösung in kohlensaurem Ammoniak, ein wie grosser Ueberschuss von diesem auch angewendet worden sein mag, durch hinreichende Verdünnung mit Wasser vollkommen ausgefällt wird, so dass sich bei der Verdunstung des Ammoniaks keine Spur von Eisenoxyd absetzt und kein Eisen in der Flüssigkeit mehr aufgelöst befindet.

*) Annal. der Pharmac. XXXIV, p. 235.

Zinkoxyd und Arseniksäure in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Wöhler*) hat ferner gefunden, dass, wenn Zinkoxyd und Arseniksäure zugleich in einer sauren Lösung in einer Mineralsäure enthalten sind und Schwefelwasserstoff in dieselbe geleitet wird, der ganze Zinkgehalt bei hinreichend vorhandener Arseniksäure, wie gross der Ueberschuss von Säure auch sein mag, in Gestalt eines gelben Pulvers niederfällt, welches $\acute{Zn}\,\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{As}}$ ist. Wird aber die Arseniksäure vorher durch schweflige Säure reducirt zu $\overset{\cdots}{\bar{As}}$, so fällt nur $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}}$, ohne Einmischung von Schwefelzink, nieder.

Verhandlungen in Betreff der Marshschen Arsenikprobe.

Bischoff**) hat ein Reagens aufzufinden gesucht, um die Flecken von reducirtem Antimon von denen von Arsenik unterscheiden zu können, welche auf kaltem Porcellan von der Wasserstoffgasflamme bei der Marshschen Arsenikprobe gebildet werden; er giebt an, ein solches in einem alkalischen unterchlorigsauren Alkali gefunden zu haben, welches einen Flecken von metallischem Arsenik vollkommen ohne Rückstand auflöst, aber einen Flecken von Antimon nicht angreift, und welches aus einem Flecken, der aus Arsenik und Antimon gemischt ist, das erstere auszieht und das letztere zurücklässt. Man braucht nur einen Tropfen von einer concentrirten Lösung auf den Flecken fallen zu lassen, und das Arsenik ist in wenigen Augenblicken verschwunden, während das Antimon noch nach 24 Stunden vorhanden ist. Bei einem Gegen-Versuch mit diesen Metallen und dem unterchlorigsauren Natron war das Arsenik zur Hälfte aufgelöst worden, während das

*) Privatim mitgetheilt.

**) Pharmac. Centralblatt, 1840, p. 419.

Antimon nicht das Geringste an Gewicht verloren hatte. Diese Reactions-Probe scheint von grossem Werth zu sein.

Für die Untersuchung arsenikhaltiger organischer Massen, die gewöhnlich so gefärbte Auflösungen geben, dass darin keine Reactionen mit Zuverlässigkeit gemacht werden können, gibt Elsner *) folgende Zerstörungs-Methode der organischen Stoffe vor der Ausscheidung des Arseniks an: Man rührt die Probe mit Chlorkalk an, setzt Salzsäure hinzu, und digerirt das Gemisch. Nach einer sehr kurzen Weile ist sie entfärbt und wird dann filtrirt. Das Arsenik ist nun in Gestalt von Arseniksäure in der Flüssigkeit aufgelöst. Nachdem man die saure Flüssigkeit darauf so weit verdunstet hat, dass alles freie Chlor ausgetrieben worden ist, kann sie der Marshschen Probe unterworfen, oder, nach Wöhler's Verfahren zur Fällung mit Schwefelwasserstoffgas vorher mit einem schwefligsauren Salze bis zur Austreibung der schwefligen Säure gekocht werden.

Persoz **) verwirft die Marshsche Arsenikprobe gänzlich, sie veranlasse nur Irrthümer. Reines Zink löse sich in wasserhaltigen Säuren wenig oder nicht auf, und es sei nur nöthig, die Säure mit nicht mehr als mit $\frac{1}{100000}$ ihres Gewichts von einem arseniksauren Salz zu vermischen, um die Lösung so heftig zu machen, dass sie nicht gemässigt werden könne (!). Er wendet daher folgendes Verfahren an: die Masse, worin man einen Gehalt von einem unorganischen Gift vermuthet, wird mit reiner und etwas verdünnter

*) Pharmac. Centralblatt, 1840, p. 380.

**) Ann. de Ch. et Phys. LXXIV, 430.

Salpetersäure gekocht, bis die organischen Stoffe zerstört sind. Nachdem dies auf's Genaueste ausgeführt worden ist, wird sie mit kochendem Wasser vermischt und erkalten gelassen. Das Fett, was auf der Oberfläche schwimmt und darauf erstarrt ist, wird abgenommen, abgespült und das Spülwasser zu der Säure gegossen und mit dieser bis zur Syrupdicke verdunstet. Ist diese Masse dann braun und nicht blos orangegelb, so muss sie mit mehr Salpetersäure aufs Neue gekocht werden, bis sie nur gelb geworden ist, worauf man sie im Wasserbade so weit wie möglich einkocht. Man vermischt die Masse dann, dem Augenmaass nach, mit der 2½fachen Volummenge Salpeters, setzt ein wenig kochendes Wasser hinzu, so dass sich der Salpeter auflöst, und verdunstet aufs Neue unter beständigem Umrühren bis zur Trockne, wobei man sie an den Seiten der Porcellanschale ausbreitet. Dann wird sie an einen Punkt so erhitzt, dass sie sich entzündet, was sich darauf durch die ganze Masse fortsetzt. Hierbei werden die organischen Stoffe völlig zerstört und arseniksaures oder antimonsaures Kali gebildet. Schwärzt sich die Masse während der Verbrennung, so war sie zu wenig oxydirt worden und sie muss dann mit pulverisirtem Salpeter übersiebt, darauf heraus genommen und in einem Platintiegel stärker erhitzt werden. Dann wird daraus Salpetersäure und Kohlensäure durch Schwefelsäure in einer Retorte ausgetrieben. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen und darauf in einem Porcellangefäss zur Trockne verdunstet. War Arsenik in Gestalt von Arseniksuperchlorür überdestillirt, so bleibt zuletzt Arseniksäure zurück.

Der Rückstand in der Retorte kann auf zweierlei Weise behandelt werden: 1) Man löst ihn in kochendem Wasser auf, behandelt die Lösung nach Wöhler's Methode mit schwefliger Säure, fällt das Arsenik daraus mit Schwefelwasserstoff und reducirt das Schwefelarsenik auf gewöhnlichen Wegen. Oder 2) man pulverisirt ihn und unterwirft ihn mit seiner 1½fachen Gewichtsmenge Salmiaks der trocknen Destillation, wobei Arsenik-superchlorür und Salmiak sich theils sublimiren, theils in die Vorlage übergehen. Beide werden in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Diese Vorschriften zeugen von der Kenntniss der Hülfsmittel der Wissenschaft, aber auch von einem Erfinder, der nicht viele Arsenikproben in gerichtlicher Hinsicht gemacht hat.

Figuier*) verwirft die meisten von Andern angewandten Ausführungs-Methoden der Marsh-schen Probe und billigt nur seine eigne, welche darin besteht, dass die verdächtige Masse mit einem schwach alkalischen Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und dann bis zur Trockne verdunstet wird, mit der Vorsicht, dass die Masse sich nicht verkohlt. Man kann übrigens nicht die geringste Ursache begreifen, warum diese Verdunstung vorgenommen werden soll. Er scheint ganz vergessen zu haben, dass das Arsenik dabei grösstentheils mit der Salzsäure in Gestalt von Superchlorür wegdunstet, so dass, wenn die Flüssigkeit richtig bis

*) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 622.

zur Trockne gebracht worden ist, nur wenig davon zurückgeblieben sein kann. Der Rückstand wird dann wieder in Wasser aufgelöst und Chlor in die Lösung geleitet, bis dadurch kein Leim mehr gefällt wird. Man erhält dabei eine gelbe Flüssigkeit, die abfiltrirt und durch Erhitzen von allem freien Chlor befreit wird. Diese Flüssigkeit wird nun mit verdünnter Schwefelsäure und Zink vermischt, dass dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Chlorcalcium getrocknet und durch ein Glasrohr geleitet, welches mit Porcellanstücken gefüllt ist, die während der Operation glühend erhalten werden. Das Arsenik setzt sich an dem kalten Glase metallisch ab, nachdem es durch die glühenden Porcellanstücke gegangen ist. Diese Methode ist schon von Chevallier (Jahresber. 1841, S. 192) angewandt worden.

Lassaigne*) hat mehrere Abänderungen für die Arsenikprobe vorgeschlagen, die, wenn sie auch keine eigentliche Verbesserungen sein mögen, doch Berücksichtigung verdienen.

Eine von den Schwierigkeiten, die sich bei dieser Probe darbieten, besteht darin, dass das Wasserstoffgas in der an organischen Stoffen reichen Masse leicht einen Schaum bildet, der unaufhörlich in Blasen hinaufgetrieben wird. Zur Abhülfe giesst er auf die Säure eine dünne Schicht von einem fetten Oel, gegen welche der Schaum sich bricht, so dass das Oel das Gas nur allein aufsteigen lässt. Die Eigenschaft der fetten Oele, ein wenig von dem Arsenikwasserstoffgas zu absorbiren, dürfte hier wohl nicht in Frage kommen,

*) Journ. de Ch. medicale, 2de Ser. VI, 636 und 677.

da dasselbe so bedeutend mit Wasserstoffgas vermischt ist.

Anstatt das Gas zu verbrennen, leitet Lassaigne dasselbe durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in dem sogenannten Liebigschen Rohr. Das Arsenikwasserstoffgas wird von dem Silbersalze absorbirt, so dass sich dieses braun färbt, und metallisches Silber absetzt, worauf die Flüssigkeit arsenige Säure in Salpetersäure aufgelöst enthält. Der Versuch gelingt am besten, wenn er langsam vor sich geht. Die Lösung wird aus dem Rohr herausgenommen, mit Salzsäure vermischt, die Chlorsilber ausfällt, filtrirt, mit ein wenig mehr Salzsäure versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wobei sie Arseniksäure zurücklässt.

Eine andere von Lassaigne angewandte Methode besteht darin, dass man die verdächtigen organischen Stoffe auf die gewöhnliche Weise mit kochendem Wasser, welches ein wenig Alkali enthält, auszieht, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand über gelindem Feuer unter Umrühren röstet, so dass er schwarz gebrannt aber nicht richtig verkohlt und nicht so heiss wird, dass er Feuer fängt. Dabei werden die organischen Stoffe zerstört, ohne dass jedoch der geringe Gehalt von arseniger Säure, welcher hier an einen Ueberschuss von Kali gebunden ist, dabei reducirt wird. Wird dann die kohlige Masse mit wenig Wasser ausgekocht, so erhält man eine braune Auflösung, die arsenigsaures Kali enthält, und welche in dem Marshschen Apparat Arsenikwasserstoffgas giebt, ohne alle Gefahr von Schäumen. Als Probe der Empfindlichkeit dieses Ver-

fahrens mag angeführt werden, dass 15 Grammen Waitzenmehl (oder eben so viel zerhacktes Fleisch), ½ Milligramm arsenige Säure und 8 bis 10 Tropfen Kalilauge, auf die angeführte Weise behandelt, bestimmte, runde und glänzende Arsenikflecken gaben, wenn gegen die Wasserstoffgasflamme kaltes Porcellan gehalten wurde. Ohne diesen geringen Zusatz von Arsenik wurde keine Spur davon erhalten.

Orfila*) giebt an, dass er bei der Prüfung des Eisenoxydhydrats und des Colcothar vitrioli der Apotheken, die in Schwefelsäure aufgelöst und in dem Marshschen Apparat angewandt wurden, kleine, aber unzweideutige Spuren von Arsenik gefunden habe. Diese konnten aus dem Eisenoxyd durch Kali nicht ausgezogen werden; die Kaliflüssigkeit gab nach der Uebersättigung mit Säure keine Spur von Arsenik zu erkennen. Es ist auch bekannt, dass Kali auf nassem Wege den Arseniksäure-Gehalt aus Eisenoxyd nicht ganz auszieht, und hätte Orfila sie zusammen geglüht, so würde das Resultat ganz anders ausgefallen sein.

Scheidung des Wasserstoffgases von Kohlenwasserstoffgas.

Jacquelin**) hat sich der von Gay-Lussac und Thénard bemerkten Eigenschaft des Kaliums, im geschmolzenen Zustande Wasserstoffgas zu absorbiren, zur Scheidung desselben von Kohlenwasserstoff bedient. Man bringt das trockne Probegas in eine mit Quecksilber gefüllte Cloche courbe (eine Art von Retorte mit cylindrischem weiten Halse), darauf Kalium in die Kugel und stellt eine Spirituslampe darunter, die dann all-

*) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 711.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 203.

mälig erhöht wird, bis man sieht, dass die Absorption beginnt, in welcher Entfernung sie dann erhalten wird. Steigert man die Temperatur zu hoch, so geht das Wasserstoffgas wieder weg, aber dies wird wieder absorbirt, so bald sich die Temperatur erniedrigt. Er behauptet, genaue Resultate erhalten zu haben.

Schweflige Säure und Mangansuperoxyd.

Bunsen*) hat auf einen Fehler aufmerksam gemacht, der bei der Bestimmung der Quantität von schwefligsaurem Gas in einem Gasgemisch, welches Sauerstoffgas enthält, begangen werden kann. Man pflegt dabei Mangansuperoxyd anzuwenden, welches die schweflige Säure absorbirt, und damit unterschwefelsaures Manganoxydul bildet, welches sich aber darauf, wenn das Superoxyd nach Beendigung der schnelleren Absorption nicht sogleich herausgenommen wird, auf Kosten des Sauerstoffs höher oxydirt.

Sulfhydrometer.

Du Pasquier**) hat eine Methode angegeben, um den Gehalt an Schwefelwasserstoff in Mineralwassern zu bestimmen; sie gründet sich auf die Eigenschaft des Jods, augenblicklich aus dem Gas den Schwefel auszufällen und sich mit dem Wasserstoff zu verbinden. Er löst eine bestimmte Gewichtsmenge Jod in Alkohol auf und bestimmt das Volum der Lösung mit einem Mensurglase. Ein bestimmtes Volum von dem Probewasser wird mit ein wenig aufgelöster Stärke vermischt, eine Portion von der Jodlösung in eine graduirte Pipette aufgesogen und tropfenweise daraus in das Wasser unter Umrühren fallen gelassen, bis die Flüssigkeit anfängt sich ins Blaue zu ziehen. Dann beobachtet

*) Poggend. Annal. L, p. 81.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 310.

man, wie viel von der Tinctur verbraucht worden ist. Der Jodgehalt davon ist bekannt und danach wird die Quantität des zersetzten Schwefelwasserstoffs berechnet. Die Methode ist sinnreich ausgedacht, aber doch nicht richtig. Wird Jod in Alkohol aufgelöst, so erhält man keine einfache Jodlösung; es wirkt auf die Bestandtheile des Alkohols ein, dabei bildet sich Jodwasserstoffsäure, die Jod auflöst, bis HJ^2 entstanden ist, und es ist dann nur das eine Jod-Aequivalent in dieser Säure wirksam, und das andere wirkt nicht auf Schwefelwasserstoff. Aber der Versuch kann richtig werden, wenn das Jod in einer Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst und in dieser Form angewendet wird.

Scheidung von Chlor- und Salzsäuregas aus Flüssigkeiten.

Bei den, in den letzteren Zeiten so allgemein angestellten Versuchen, in verschiedenen Verbindungen den Wasserstoff gegen Chlor auszuwechseln, erhält man am Ende das Product mit eingesogenem Chlorgas und Salzsäuregas gesättigt, die nicht immer durch Waschen mit Wasser, mit oder ohne Alkali, ohne Aenderung des Products ausgezogen werden können. Dumas*) und Stass empfehlen in einem solchen Fall eine einfache und leichte Methode, welche darin besteht, dass das neue Product im Oelbade bis zu ungefähr +60° erhitzt wird, während man einen Strom von trocknem Kohlensäuregas darüber oder dadurch leitet. Nach einigen Stunden sind gewöhnlich alle Spuren von den aufgelösten Gasen entfernt.

Bestimmung des Stickstoffgehalts in stickstoffhaltigen Körpern.

Dieselben Chemiker haben in einer Arbeit, über welche ich in der organischen Chemie be-

*) Ann. de Chem. et de Phys. LXXIII, p. 137.

richten werde, gezeigt, dass das von Liebig und Wöhler zuerst beim Bittermandelöl beobachtete Verhalten, beim Erhitzen mit festem Kalihydrat unter Wasserstoff-Entwickelung in Benzoësäure verwandelt zu werden, ein allgemeiner anwendbares Reactionsmittel zur Verwandlung organischer Materien und Erzeugung neuer Säuren darbietet. Sie wenden hierzu ein zusammengeschmolznes Gemisch von gleichen Theilen Kalihydrat und kaustischer Kalkerde an. Sie haben dasselbe nur auf nicht stickstoffhaltige Stoffe angewandt.

Aber es liegt sehr nahe, dass man dasselbe Reactionsmittel oder die feuerbeständigen alkalischen Hydrate im Allgemeinen, z. B. Baryterdehydrat, zur Erzeugung von Ammoniak aus dem ganzen Stickstoffgehalt eines organischen Körpers wird anwenden können; das Ammoniak würde man dann in Salzsäure auffangen und den Stickstoffgehalt nach dem daraus erhaltenen Platinsalmiak bestimmen. Dadurch, dass diese Reaction immer einen Ueberschuss von Wasserstoff hervorbringt, muss der Stickstoff Ammoniak bilden und als solches weggehen, wenn nicht dazu eine so hohe Temperatur erforderlich ist, dass das Ammoniak zersetzt wird. Cyaneisenkalium giebt mit dem Kalihydrat-Gemenge Ammoniak, ungefähr wie ein Gemenge von einen Ammoniaksalz mit Kalk, bei einer nicht besonders erhöhten Temperatur. Es ist klar, dass eine solche Methode, den Stickstoffgehalt bei der Analyse organischer Stoffe zu controliren, sehr wichtig werden müsse *).

*) Die Idee, auf diese Weise den Stickstoffgehalt organischer Körper in Form von Ammoniak abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen, lag schon vor Erfindung der

Grenzen der Reactionen.

Ich habe im Jahresb. 1834, S. 65, Lassaigne's Versuche über die äussersten Grenzen der Wirksamkeit verschiedener Reagentien angeführt. Eine ähnliche Untersuchung ist nun von Harting *) mitgetheilt worden.

Jod. Stärke giebt mit einer Flüssigkeit, welche $\frac{1}{40000}$ Jod enthält, dunkelblau, enthält sie $\frac{1}{100000}$, so wird die Farbe violettblau, und mit $\frac{1}{500000}$ erhält man noch eine erkennbare Rosafarbe, aber erst nach einer längeren Weile.

Freie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Lackmuspapier und ein mit einer *Campechenholz-Infusion gefärbtes Papier* wird nach einer Weile sichtbar roth, wenn das Wasser $\frac{1}{62000}$ wasserfreie Schwefelsäure enthält. Von Phosphorsäure aber zeigen sie nicht mehr als $\frac{1}{30000}$ an.

Bleizucker giebt $\frac{1}{50000}$ und Chlorbarium $\frac{1}{60000}$ freier Schwefelsäure an. Bei den schwefelsauren Salzen geht die Empfindlichkeit nicht so weit. Der erstere giebt nur $\frac{1}{36000}$ und das letztere nicht mehr als $\frac{1}{45000}$ von der Säure an.

Die Phosphorsäure wird durch Bleizucker sogleich angezeigt, wenn sie $\frac{1}{10000}$ beträgt, aber

---

oben erwähnten Methode von Dumas und Stass sehr nahe, und wohl mehr als ein Chemiker wird daran gedacht haben. Schon vor längerer Zeit, also ganz unabhängig von der obigen Bemerkung von Berzelius, schlug ich sie meinem Freunde in Giessen vor. Sie ist nun in seinem Laboratorium von den Hrn. Varrentrapp und Will näher geprüft worden, denen es nach einer Reihe von genauen Versuchen geglückt ist, darauf die sicherste und am leichtesten ausführbare Methode der Stickstoff-Bestimmung zu gründen. W.

*) Bullet. des Sc. phys. et nat. en Neerlande, II, p. 164.

erst nach einer halben Stunde bei $\frac{1}{20000}$, dasselbe ist der Fall mit Kalkwasser.

Arsenige Säure. Kalkwasser zeigt noch $\frac{1}{4000}$, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak $\frac{1}{8000}$, Schwefelwasserstoff $\frac{1}{80000}$, und salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak $\frac{1}{86000}$ an.

Kali, wasserfrei berechnet, wird durch Curcuma bis zu $\frac{1}{3000}$, durch rothen Kohl bis zu $\frac{1}{8000}$, durch Fernambuck bis zu $\frac{1}{24000}$ und durch schwach geröthetes Lacmus bis zu $\frac{1}{95000}$ angezeigt. In Gestalt von salpetersaurem Kali giebt Platinchlorid bis zu $\frac{1}{210}$, und concentrirte Weinsäure bis zu $\frac{1}{220}$ Kali zu erkennen.

Kalk. Oxalsaures-Ammoniak giebt davon noch $\frac{1}{400000}$ zu erkennen.

Baryt. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt davon $\frac{1}{3600}$ und schwefelsaures Natron $\frac{1}{71000}$ an.

Talkerde. Basisches phosphorsaures Ammoniak kann davon bis zu $\frac{1}{200000}$ angeben, aber dann muss die Lösung der Talkerde mit einem gleichen Volum von einer concentrirten Lösung von dem Ammoniaksalze vermischt werden.

Eisenoxydul. Sowohl Eichengerbsäure, als auch rothes Cyaneisenkalium geben nach einer Weile noch $\frac{1}{440000}$ davon an.

Eisenoxyd wird durch Eichengerbsäure bis zu $\frac{1}{800000}$ und durch Kaliumeisencyanür bis zu $\frac{1}{420000}$ angezeigt.

Kupfer. Ammoniak macht nach einigen Stunden eine Lösung blau, die $\frac{1}{9400}$ von diesem Metall enthält; Kaliumeisencyanür giebt $\frac{1}{76000}$ und polirtes Eisen $\frac{1}{156000}$ davon an, wenn die Lösung freie Säure enthält.

Blei. Zink giebt bei $\frac{1}{8000}$ keinen sichtbaren

Niederschlag, Schwefelsäure bei $\frac{1}{20000}$, chromsaures Kali bei $\frac{1}{70000}$, Schwefelwasserstoff bei $\frac{1}{250000}$.

Silber. Chromsaures Kali giebt $\frac{1}{1000}$, arseniksaures Kali $\frac{1}{6000}$, Jodkalium $\frac{1}{4000}$, Schwefelwasserstoff $\frac{1}{80000}$ und Kochsalz $\frac{1}{240000}$ an.

Die nun mitgetheilten Resultate unterscheiden sich ziemlich stark von Lassaigne's Angaben.

Apparate. Apparat zum Messen der Gase.

Persoz*) hat ein Instrument zum Gasmessen beschrieben, dessen Einzelheiten ohne Figuren hier nicht gehörig mitgetheilt werden können. Aber das Hauptsächlichste von diesem Apparat besteht in dem Gefäss, in welchem das Gas zum Messen aufgesammelt wird, und welches sehr sinnreich ausgedacht ist. Es besteht nach Umständen aus einem Glascylinder oder einer Kugel, an welchem oben, anstatt eines Tubulus, ein kleiner zugeblasener Cylinder und unten ein ausgezogener, cylindrischer Hals angebracht ist, welcher dieselbe Länge hat, wie der weitere Cylinder oder die Kugel. Der obere Cylinder und der Hals sind graduirt, aber nicht der weitere Theil. Diesem Gefäss entspricht eine aus Gusseisen gegossene Wanne, die zu dem Cylinder oder der Kugel und deren Hals ungefähr so wie ein etwas weites Futteral passt. Durch den Boden dieser Wanne, die sich ebenfalls mit einem Halse endigt, ist ein Glasrohr eingekittet, welches in der Wanne so hoch hinaufreicht, dass es beinahe das Niveau des Quecksilbers darin erreicht, und unten umgebogen ist, damit durch dasselbe das Quecksilber nicht ausrinnen kann. Durch dieses Rohr wird das Gas eingeleitet. Wenn

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 21.

nun der mit Quecksilber gefüllte Gas-Behälter bis auf den Boden niedergesenkt wird, so umfasst der Hals desselben das Rohr. Der Apparat hat ein Gestell, um das Glasgefäss in jeder beliebigen Höhe zu befestigen. Im Anfange der Operation wird es aufgehoben, so dass der Druck der Quecksilbersäule in dem Gasleitungsrohr genau überwunden ist. Sobald sich bei einer Gasentwickelungs-Operation das Gas in dem Gefäss angesammelt hat, erhöht man es so, dass das Quecksilber im Innern bis zu einem bestimmten Zeichen der Graduirung im Halse hinuntersinkt, beobachtet die Höhe der Quecksilbersäule und berechnet nach der Temperatur und dem Druck das Volum des Gases. Wenn dann das Gas von einem Reagens absorbirt worden und nur noch ein geringer Rückstand davon übrig geblieben ist, so wird dieser in dem oberen graduirten Cylinder auf dieselbe Weise gemessen.

Hare's Apparat zur Condensirung des Kohlensäuregases.

Der Thilorier'sche *) Apparat von Gusseisen zur Condensirung des Kohlensäuregases ist zu Paris bei der Vorbereitung zu einer Vorlesung explodirt, wobei der Präparateur Osmin Hervy das Leben verlor, und die Zerstörung der Bänke und Wände in dem Hörsaale auswies, dass eine grosse Anzahl von Zuhörern ein Opfer geworden wäre, wenn sie sich bereits versammelt gehabt hätten. Dieses traurige Ereigniss hat auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, diesen Apparat von Schmiedeeisen zu verfertigen. Ein solcher ist von Hare ausgeführt und beschrieben worden. Zur Entwickelung des Kohlensäuregases

*) Pharmac. Centralbl. 1840, S. 722.

wendet er eine der gewöhnlichen eisernen Flaschen an, in welcher das Quecksilber versandt wird, versehen mit einem von ihm erfundenen Hahn, von welchem eine Leitung zu einem kleineren, ebenfalls von Schmiedeeisen gemachten Behälter führt, der abgekühlt wird und in welchem sich das Kohlensäuregas zur Flüssigkeit verdichtet. Dieser Apparat kann schwerlich der Gefahr einer Explosion unterworfen sein.

Mineralogie.

Krystalle, durch Temperatur-Veränderung elektrisch.

Ueber den elektrischen Zustand, welcher durch Temperatur-Veränderung in verschiedenen krystallisirten Mineralien entsteht, sind von Hankel*) sehr interessante Versuche angestellt worden. Sie betreffen das Zinksilicat, den Axinit, Prehnit, Mesotyp, Turmalin, Topas, Rutil und Bergkrystall, so wie ausserdem die Krystalle von Weinsäure und weinsaurem Kali-Natron. Da jedoch die Resultate dieser Versuche mehr der Elektricitäts-Lehre und der Physik angehören, als der eigentlichen Mineralogie, so erlaube ich mir auf die Abhandlung zu verweisen.

Neue Mineralien. Greenockit.

Das Schwefelcadmium ist von Lord Greenock als ein eignes Mineral in einer porphyr- und mandelsteinartigen, der Trappformation angehörenden Gebirgsart bei Bishopton in Renfrewshire in Schottland gefunden worden. Es ist von Brooke und A. Connel**) untersucht und dem Entdecker zu Ehren *Greenockit* genannt worden. Es bildet kurze sechsseitige Prismen, die sich an den Enden mit zwei Pyramiden von ungleicher Neigung endigen, und von welchen die Spitze der letzteren durch eine ebene Fläche ersetzt ist. Es ist honiggelb bis pomeranzengelb, giebt einen rothen Strich, ist stark glänzend, zwischen Harz- und

*) Poggend. Annal. XL. S. 493 und L. S. 237, 605.
**) Daselbst, LI. S. 274.

Diamantglanz; seine Härte ist ungefähr 3, , es ist durchscheinend und hat 4,8 specif. Gewicht. Es decrepitirt beim Erhitzen und wird carminroth, nimmt aber beim Erkalten seine Farbe wieder an. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird aber geröstet und beschlägt die Kohle mit braunem Rauch von Cadmiumoxyd. Löst sich in Salzsäure mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Connel's Analyse gab 77,3 Cadmium und 22,57 Schwefel, = Ćd. Das ineral kommt in Drusenhöhlen vor und sitzt auf Prehnit.

Xanthokon. Breithaupt*) hat unter dem Namen *Xanthokon* ein neues Mineral beschrieben, welches 1797 in der Grube Himmelsfürst bei Erbisdorf in der Nachbarschaft von Freiberg vorgekommen ist. Es kam mit Sprödglaserz vor, nierenförmige Massen bildend, die im Innern eine krystallinische Textur zeigen mit kleinen mikroscopischen Krystallen; es ist dunkelroth bis nelkenbraun, die feinen Krystalle sind pomeranzengelb, an den Kanten mit heller pomeranzengelber Farbe durchscheinend. Härte = 2 bis 3, specif. Gewicht = 4,112 bis 4,159. Giebt ein gelbes Pulver, daher der Name (von ξανθος, gelb, und χονις, Pulver). Enthält 59,1 Silber, das Uebrige ist Schwefel und Arsenik.

Chlorospinell. Unter dem Namen Chlorospinell hat G. Rose**) ein neues Mineral von Slatousk beschrieben, welches von H. Rose analysirt worden ist. Es kommt im Talkschiefer vor, bildet octaedrische, oft zu Zwillingen, selbst Drillingen zusammengewachsene Krystalle, ist grasgrün, durchscheinend an

*) Journ. für pract. Chemie, XX. S. 67.

**) Poggend. Ann. L. S. 652 und LI. S. 278.

den Kanten, glasglänzend, besonders auf Bruchflächen, so hart wie Topas, giebt einen weissgelben Strich, hat 3,591 specif. Gewicht. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird aber braungrün, so lange es warm ist, und nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Zu Flüssen verhält es sich wie die eisenhaltigen Spinelle. Besteht aus:

	I.	Sauerstoffgehalt	II.	Sauerstoffgehalt
Talkerde	26,77		27,49	
Kalkerde	0,27	= 10,48	0,00	= 10,76.
Kupferoxyd	0,27		0,62	
Eisenoxyd	8,70	= 32,61	14,77	= 31,31
Thonerde	64,13		57,34	

Es ist also ein grüner Spinell, gefärbt durch ein wenig Kupferoxyd und vielleicht auch durch ein wenig Eisenoxydul, aber in welchem veränderliche Mengen von Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt werden. Es wurde früher für Gahnit gehalten.

Andesin.

Abich*) hat unter dem Namen *Andesin* ein Mineral von den Andes analysirt, welches früher Pseudoalbit genannt wurde, weil es in krystallisirter Gestalt den Zwillingskrystallen des Albits sehr ähnlich ist, aber sein Bruch zeigt weniger deutliche Durchgänge, wie der des Albits, die Bruchfläche ist unbestimmter und weniger scharfkantig. Das Mineral sitzt in einer weisslich grauen Masse, die Andesit genannt ist und 3,5924 specif. Gewicht hat, gemengt mit Hornblende und Quarz, in welchen ausgeschlagene Krystalle glänzende Eindrücke zurücklassen. Specif. Gewicht = 3,7328, es ist also grösser, wie das des Albits. Schmilzt

*) Privatim mitgetheilt.

in dünnen Splittern vor dem Löthrohr, und in Körnern, sintert es zu einer mit Blasen gefüllten Schlacke. Die Analyse mit kohlensaurem Baryt gab:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	59,60		30,90	8
Thonerde	24,28	11,22	11,70	3
Eisenoxyd	1,58	0,48		
Kalkerde	5,77	1,61	3,79	1
Talkerde	1,08	0,37		
Natron	6,53	1,65		
Kali	1,08	0,16		

$= rS^2 + 3\ KS^2$. Es ist also ein Leucit, in welchem das Kali grösstentheils gegen Kalk und Natron ausgewechselt ist.

Leucophan. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 214, in der Kürze eines von Esmark d. J. gefundenen Minerals, des *Leucophan's*. Dieser Name ist ihm nicht von Tamnau, von dem diese Notiz herrührte, sondern von Esmark gegeben worden. Dieses Mineral ist nun von Erdmann*) analysirt worden. Es findet sich auf einem Felsen im Meere, Lammön oder Lamansskäret genannt, gleich unter Stockön an der Mündung des Langesundsfjord in Norwegen. Es kommt im Syenit vor, auf der Westseite der Klippe, begleitet von Aegirin, Albit, Eläeolith, Körnern von Yttrotantal und einem anderen neuen Mineral, welchem Erdmann den Namen *Mosandrit* gegeben hat. Es ist schwer zu bekommen.

*) K. V. Ac. Handl. 1840. In Betreff dieses Verfassers der in dem Artikel Mineralogie angeführten Analysen, muss ich bemerken, dass er nicht der Prof. Erdmann in Leipzig ist, sondern ein schwedischer Erdmann, Beamter beim k. Berg-Collegium. Beide stammen jedoch aus einer Familie.

Es ist selten regelmässig krystallisirt, hat aber drei deutliche Durchgänge. Die Krystallform ist von L. J. Wallmark untersucht worden. Man kann daraus ein vierseitiges Prisma, mit Winkeln von 53°,24′7 und 36°,26′3, ausschlagen, welches dem triclinometrischen Systeme anzugehören scheint. Die Farbe variirt von blass schmutzig grün bis schwach weingelb, dünne Splitter sind durchscheinend und farblos. Die Durchgangsflächen sind glasglänzend. Giebt ein weisses Pulver, hat grosse Zähigkeit, phosphorescirt bläulich, so wohl bei starken Hammerschlägen als auch beim Erhitzen. Wird durch Erwärmung schwach elektrisch, ist ideoelektrisch. Die Härte steht dem Flussspath nahe, ist aber etwas geringer. Specif. Gewicht = 2,974. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einer klaren, ins Violette sich ziehenden Perle, die trübe geflattert werden kann und darauf schwierig klar erhalten wird. Von Phosphorsalz wird es mit Zurücklassung von einem Kieselskelett aufgelöst. Von Borax wird es in Menge und leicht zu einem klaren amethystfarbenen Glase aufgelöst. Giebt mit wenig Soda eine trübe Kugel, die mit mehr in die Kohle geht. In einem Rohr mit Phosphorsalz giebt es Fluorkieselgas. Besteht aus:

	Gefunden	Sauerstoffgehalt		Berechnet
Kieselsäure	47,82	24,84	7	49,20
Beryllerde	11,51	3,58	1	11,73
Kalkerde	25,00	7,25	2	25,10
Manganoxydul	1,01			1,04
Kalium	0,26			0,16
Natrium	7,59		2	7,10
Fluor	6,17			5,67

Dies giebt ganz ungezwungen die Formel 2NaFl $+ \ddot{G}\dddot{Si} + 6\,\dot{Ca}\dddot{Si}$ oder $2\,Nfl + 3\,(GS + 2\,CS^3)$.

Die Beryllerde ist bei dieser Analyse nach der, S. 141 angeführten neuen Methode abgeschieden worden.

Aphrodit. Berlin.*) hat eine Untersuchung über die in Schweden vorkommenden, für Meerschaum gehaltenen Mineralien angestellt. Die von Taberg in Wermeland und von Sala hatten ganz die Zusammensetzung des Serpentins, und sind also nichts anderes, als Serpentin in meerschaumartiger Aggregationsform. Aber der sogenannte Meerschaum von Långbanshyttan, welcher im Uebrigen den vorhergehenden gleicht, hatte eine andere Zusammensetzung, und er wurde wegen seiner Aehnlichkeit mit Meerschaum *Aphrodit* (von αφρος, Schaum) genannt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure . . .	51,55	51,58		26,79	8
Manganoxydul .	1,62	1,49	0,34		
Eisenoxydul . .	0,59	0,55	0,13	13,65	4
Talkerde	33,72	34,07	13,18		
Thonerde	0,20	0,13			
Wasser	12,32	11,34		10,07	3

Dies giebt die Formel $4\,MS^2 + 3\,Aq$. Wir haben also nun drei natürliche Verbindungen des Talkerdebisilicats mit ungleichem Wassergehalt, nämlich:

Pikrosmin . . . . $2MS^2 + Aq$.
Pikrophyll . . . . $3MS^2 + 2Aq$.
Aphrodit . . . . $4MS^2 + 3Aq$.

Saponit. L. Svanberg**) hat ein Mineral aus dem Kirchspiel Svärdsjö in Dalarna, woselbst es in den Gruben Bruksved und Svartvik vorkommt, be-

*) K. V. acad. Handl. 1840.

**) K. V. acad. Handl. 1840.

schrieben und analysirt. Am letzteren Orte findet es sich in zollbreiten Nestern und ist so, wie es in der Gebirgsart sitzt, weich und zusammenhängend wie Butter oder Seife, welche Beschaffenheit die Benennung veranlasste. Es erhärtet an der Luft und bildet theils weiche Klumpen, die von den Nägeln leicht Eindrücke annehmen, theils zerfällt es zu Pulver. Es ist entweder weiss, oder es zieht sich theils ins Gelbe theils ins Rothe, giebt beim Druck mit einem harten Körper einen polirten Strich, fühlt sich fettig an und haftet an der Zunge. Giebt vor dem Löthrohre reichlich Wasser und schwärzt sich, wie die Talkarten im Allgemeinen; giebt Zeichen von anfangendem blasigen Schmelzen, löst sich leicht in Borax so wie auch in Phosphorsalz, aber mit Zurücklassung eines Kieselskeletts, und in Soda zu einem trüben Glase.

Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	50,8		26,44	5
Talkerde	26,5	10,26	10,47	2
Kalkerde	0,7	0,21		
Thonerde	9,4	4,39	5,02	1
Eisenoxyd	2,0	0,63		
Wasser	10,5		9,24	2
	99,9.			

$= 2MS^2 + AS + 2Aq$.

Rosit.

Unter dem Namen *Rosit* hat L. Svanberg *) ein rothes Mineral beschrieben, welches in Åkers Kalkbruch vorkommt und welches bisher für Amphodelit gehalten worden ist, dem es im Ansehen vollkommen ähnlich ist. Seine Farbe ist blass

*) K. V. acad. Handl. 1840.

rosenroth bis dunkelroth. Es sitzt in späthigem Kalkstein eingesprengt, oft in Körnern, die nur die Grösse von Hanfsaamen haben, selten in grösseren Parthien. Ist nicht krystallisirt, hat aber einen krystallinischen Bruch mit natürlichen spiegelnden Durchgängen. Ist weniger hart als Kalkspath, aber härter als Gyps. Specif. Gewicht = 2,72. Giebt vor dem Löthrohr im Kolben Wasser und verliert die Farbe. Schmilzt sehr schwierig zu einer weissen Schlacke, die nicht zur Kugel gebracht werden kann. Löst sich mit Blasenwerfen in Borax, schwierig in Phosphorsalz, das Ungelöste rundet sich in der Perle und wird weiss. Es wird von Soda leicht aufgelöst und durch mehr Soda nicht strengflüssiger.

Vom Amphodelit ist es leicht zu unterscheiden. Der Rosit wird von Flussspath geritzt, aber der Amphodelit ritzt Flussspath. Der Amphodelit ist viel strengflüssiger, lässt sich nur mit wenig Soda schmelzen und wird durch einen grösseren Zusatz von Soda zu einer unschmelzbaren Schlacke.

Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure . . .	44,901		. . 23,333	8
Thonerde	34,506	16,116		
Eisenoxyd	0,688	0,211	. . 16,370	6
Manganoxyd . .	0,191	0,043		
Kali	0,628	1,124		
Natron, Spur			. . . 2,930	1
Kalkerde	3,592	0,859		
Talkerde	2,498	0,943		
Wasser	6,333		. . . 5,804	2
	99,476.			

$= \left.\begin{matrix}K\\C\\Mg\end{matrix}\right\} S^2 + 6 AS + 2 Aq$. Aehnlich beschaffene

rothe Körner hat Svanberg auch in dem Kalk von Baldurstad gefunden.

Auch von Tunaberg und Kärrgrufvan hat L. Svanberg ein ähnlich aussehendes Mineral erhalten, dessen Analyse in der Art und Quantität der Bestandtheile mit der der vorhergehenden Analyse so nahe übereinstimmte, dass er es, wiewohl sie nicht vollständig war, doch für zweifelhaft hält, ob es eine andere Species ausmache. Die Analyse gab:

			Sauerstoffgehalt
Kieselsäure	44,128		22,931
Thonerde	35,115	16,401	16,696
Eisenoxyd	0,961	2,95	
Manganoxyd	Spur		
Kali	6,734	1,148	3,253
Kalkerde	5,547	1,558	
Talkerde	1,428	0,553	
Wasser	5,292		4,7.
	99,205.		

Praseolith.

Unter dem Namen *Praseolith**) hat Erdmann**) ein Mineral beschrieben von Bräkke im Kirchspiel Bamla, 1 Meile südöstlich von Brevig in Norwegen. Es ist vom Pastor Esmark entdeckt worden. Es sitzt in Granit, und Chlorit, Titaneisen und Turmalin sind seine Begleiter. Es ist

*) T. Thomson hat eines Minerals von Killpatrick Hills bei Glasgow erwähnt, welches einen Gang von 1 Zoll Breite ausfüllt, lauchgrün und so weich wie Talk ist. Es besteht aus lose zusammenhängenden Fasern und lässt sich leicht zwischen den Fingern zerreiben. Hat 2,311 specif. Gewicht. Er hat die Analyse nicht mitgetheilt, aber wohl die daraus abgeleitete Formel, welche so aussieht:

$$3(\tfrac{3}{4}M + \tfrac{1}{4}A)\,S1\tfrac{1}{2} + fS\,1\tfrac{1}{2} + 4\tfrac{1}{2}Aq.$$

Er hat es Prasólite genannt (L. and E. Phil. Mag. XVII, 416).

**) K. V. Acad. Handl. 1840.

unregelmässig krystallisirt, scheint vierseitige Prismen zu bilden, die jedoch oft 6, 8 bis 12 seitig erhalten werden, die Kanten und Ecken abgerundet, gleichsam geflossen. Farbe grün, hellgrün bis dunkelgrün. Hat nur einen Durchgang, einen splittrigen und flachmuscheligen Bruch, wenig Glanz, die Härte zwischen Flussspath und Kalkspath, giebt ein hellgrünes Pulver. Specif. Gewicht = 2,754. Giebt vor dem Löthrohre ein nicht saures Wasser, schmilzt sehr schwierig an dünnen Kanten zu einem blaugrünen Glas. Löst sich mit Eisenfarbe in Borax und Phosphorsalz, lässt bei dem letzteren ein Kieselskelett zurück, schmilzt schwierig mit Soda zu einem erbsengelben, grünlichen Glas. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure . . .	40,94		21,268	3
Thonerde . . .	28,79		13,746	2
Eisenoxydul . .	6,96	1,584		
Manganoxydul . .	0,32	0,071	6,969	1
Talkerde	13,73	5,314		
Wasser	7,38		6,560	1
Bleioxyd, Kupferoxyd, Kalkerde, Kobaltoxyd . .	0,50			
Titansäure	0,40			
	98,62.			

$$= \left.\begin{matrix} Mg \\ f \\ mn \end{matrix}\right\} S + 2 AS + Aq.$$

Esmarkit. Unter dem Namen *Esmarkit* (dem Pastor Esmark zu Ehren) hat Erdmann ein anderes neues, hellgrünes Mineral beschrieben und analysirt, welches ungefähr 100 Schritte von dem letzteren und ebenfalls in Granit vorkommt. Es bildet oft grosse,

unregelmässige Krystalle, die prismatisch zu sein scheinen, mit abgerundeten Kanten und Ecken, und meistens bekleidet mit einer Glimmerhaut. Die Krystalle haben einen deutlichen Durchgang, rechtwinklig gegen die Hauptachse, und auf diesem schwachen Perlmutterglanz. Der Längenbruch ist uneben und fettglänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Specif. Gewicht = 2,709. Gibt vor dem Löthrohr Wasser und wird blaugrau. Schmilzt nur in dünnen Kanten zu einem grauen Glas. Löst sich in Phosphorsalz und Borax mit Eisenfarbe. Gibt mit Soda eine gelbe Schlacke. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	45,97		23,880	5
Thonerde	32,08		14,982	3
Talkerde	10,32	3,994		
Eisenoxydul	3,83	0,871	4,956	1
Manganoxydul	0,41	0,091		
Wasser	5,49		4,879	1
Kalk, Oxyde von Blei, Kupfer, Kobalt und Titan	0,45			
	98,55.			

$= \left.\begin{matrix} M \\ f \\ mn \end{matrix}\right\} S^2 + 3AS + Aq.$ Es kann also als wasserhaltiger Dichroit oder als Fahlunit mit dem halben Wassergehalt des letzteren betrachtet werden.

Antigorit.

Schweitzer*) hat ein Mineral aus dem Antigorio-Thal, bei Domo d'Ossola in Piemont, beschrieben und analysirt. Es kommt, ähnlich dem Talk, in schiefrigen Massen von schwarzgrüner Farbe vor, von denen sehr dünne Scheiben abgelöst werden können, die halb durchsichtig und in

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 595.

durchsichtige Blätter theilbar sind. Hat wenig Glanz; Härte zwischen Gyps und Kalkspath, specif. Gewicht = 2,622. Gibt vor dem Löthrohr Wasser, schmilzt schwierig an den Kanten zu einer gelbbraunen Schlacke, wird im Tiegel geglüht silberweiss und bekommt dabei schwachen Metallglanz. Löst sich in Borax und Phosphorsalz, gibt mit Soda eine Schlacke. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure . . .	46,22	46,18	6
Thonerde	2,08	1,89	
Eisenoxydul	13,05	12,68	4
Talkerde	34,39	35,19	
Wasser	3,70	3,70	1

$= MAq + 3MS^2$, oder $2M^2S^3 + Aq.$, oder $MS^3 + 3MS + Aq.$, welche ungleiche Darstellungsart im Ganzen dasselbe bedeutet.

Xanthophyllit. G. Rose*) hat unter dem Namen *Xanthophyllit* ein Mineral beschrieben, welches im Schischimskischen Gebirge**) mit Chlorospinell im Talkschiefer vorkommt. Die von Rose beschriebene Stufe bildete eine kugelförmige Umgebung auf einem Talkschieferkern, bestehend aus einer breitstengliehen, muschligen Masse von 4 bis 5 Linien Dicke, excentrisch zusammengefügt, in deren Innerem man Umrisse von sechsseitigen Tafeln findet, mit Durchgängen nach der Hauptfläche der Tafel. Ist wachsgelb, in dünnen Blättern durchscheinend, mit perlmutterglänzenden Durchgängen. Härte wie Feldspath. Schmilzt nicht, wird aber

*) Poggend. Annal. L, p. 654.

**) Rose bemerkt, dass der Hydrargillit (Jahresb. 1841, S. 211) ebenfalls hier und nicht zu Achmatowsk vorkomme.

undurchsichtig, gibt im Kolben nichts Flüchtiges. Löst sich allmälig in Borax und Phosphorsalz, gibt in dem letzteren kein Kieselskelett, das Glas zeigt die Farben des Eisens. Gibt mit Soda eine weisse, zusammengesinterte Masse. Wird unbedeutend von Säuren angegriffen. Enthält Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd und Natron, aber weder Fluor noch Talkerde oder Kali.

Pennin.

Fröbel*) hat ein glimmerähnliches Mineral aus dem Matter- oder Nikolai-Thal in der pennischen Alpenkette beschrieben, welches von Schweizer analysirt worden ist. Es kommt theils in hexagonalen Tafeln, theils in gestreiften Prismen vor, ist schwarzgrün bis lauchgrün, in dünnen Blättern durchscheinend, aber rechtwinklich auf die Hauptachse ist es braun bis hyacinthroth. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Gibt vor dem Löthrohr Wasser, welches nicht sauer ist, blättert sich auf, wird trübe und weissgelb. Schmilzt schwierig an den Kanten zu einem gelblichen Email. Löst sich leicht in Borax, braust in Phosphorsalz zuerst stark auf und lässt dann ein Kieselskelett zurück. Das Glas hat die Farben des Eisens. Gibt mit Soda eine gelbbraune Schlacke. Besteht nach Schweizer's Analyse aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	33,82	33,07		17,07
Thonerde .	9,32	9,69		4,35
Eisenoxydul	11,30	11,36	2,52	15,31
Talkerde .	33,04	32,34	12,79	
Wasser .	11,50	12,58		10,22
	98,98	99,04		

Schweizer gibt die Formel $\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}^5 \dddot{S}i^2 + \dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}i^2 + 7\dot{M}g\dot{\dot{H}}$.

*) Poggend. Annal. L, p. 523.

Allein sie ist gezwungen und wahrscheinlich auch nicht richtig; es ist nicht möglich, nach dem Resultat der Analyse eine richtige Formel aufzustellen. Auf jeden Fall sieht man, dass das Resultat sich der Zusammensetzung der Chloritarten nähert.

Mosandrit. Ich führte beim Leucophan an, dass Erdmann*) als Begleiter dieses Minerals noch ein anderes neues gefunden habe, welches er, dem Entdecker des Lanthans, Hrn. Mosander zu Ehren, *Mosandrit* genannt hat. Dieses Mineral ist kieselsaures und titansaures Cer- und Lanthanoxyd. Es kommt auf Lammanskäret sparsam vor, begleitet von Albit, Aegirin, Titaneisen und violettem Flussspath. Es ist theils krystallisirt in platten, undeutlich ausgebildeten Prismen, theils derb mit einer Anlage zur stänglichen Absonderung. Es hat einen deutlichen und mehrere undeutliche Durchgänge. Der erstere hat zwischen Glas und Fettglanz, die letzteren haben Harzglanz. Die Farbe ist dunkelrothbraun, in dünnen Splittern durchscheinend heller roth. Gibt ein graubraunes Pulver, ist hart wie Flussspath. Hat 2,93 bis 2,98 specif. Gewicht. Gibt vor dem Löthrohr viel Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt. Wird beim Glühen braungelb, schmilzt vor dem Löthrohr leicht mit Aufblähen zu einer braungrünen, halbglänzenden Perle. Löst sich leicht in Borax zu einer amethystfarbenen Perle, die im Reductionsfeuer gelblich, fast farblos wird. In Phosphorsalz löst es sich schwieriger mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Im Reductionsfeuer zeigt das Glas die Farbe des Titanoxyduls.

*) Privatim mitgetheilt.

Gibt mit Soda auf Platin grün. Der Mosandrit wird durch Salzsäure vollständig zersetzt, mit Zurücklassung von Kieselerde; in der Wärme wird Chlor entwickelt und die Farbe der Lösung geht aus dem Dunkelrothen in Gelb über. Die der Quantität nach noch nicht bestimmten Bestandtheile sind: Kieselsäure, Titansäure, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Manganoxyd, Kalkerde, wenig Talkerde und Kali, Wasser. Die vier ersten Bestand theile machen den grössten Theil davon aus.

Euxenit.

Scheerer*) hat ein neues Mineral von Jölster im nördlichen Bergenhus-Amt in Norwegen beschrieben und dasselbe *Euxenit* genannt, von ευξενος, wegen der vielen seltenen Bestandtheile, die es beherbergt. Das Mineral ist derb, schwarzbraun, von metallischem Fettglanz und unvollkommenem muscheligen Bruch. In feinen Splittern ist es durchscheinend mit rothbrauner Farbe. Gibt ein blassrothes Pulver. Hat 4,60 specif. Gewicht. Ist ziemlich hart, dem Thorit ähnlich, ritzt aber diesen. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, verliert aber alle Durchsichtigkeit, Löst sich in Borax mit gelblicher Farbe, das Glas kann trübe geflattert werden und ist dann gelb. Löst sich in Phosphorsalz und gibt damit, wohl gesättigt, ein nach dem Erkalten grünes Glas, welches von Zinn dunkler wird, von einer unbestimmten Farbe. Die Analyse gab:

Tantalsäure	49,66
Titansäure	7,94
Yttererde	25,09
Uranoxydul . . .	6,34
Ceroxydul . . .	2,18
Lanthanoxyd. . .	0,96

*) Poggend. Annal. L, p. 149.

Kalkerde	2,47
Talkerde	0,29
Wasser	3,97.

Sheerer erklärt diese Zahlen nur für Annährungen und für nicht zuverlässig genug, um eine Formel daraus abzuleiten.

Greenowit. Unter dem Namen Greenowit (dem Geologen Greenough zu Ehren) hat Dufrénoy*) ein Mineral von St. Marcel in Piemont beschrieben. Es ist dunkelrosenroth, theils krystallinisch, theils krystallisirt, hat drei Durchgänge, von denen der zweite, mit den Seitenflächen parallele, mit den andern einen Winkel von 11°35′ macht. Specif. Gewicht = 3,44. Ritzt Flussspath, aber nicht Glas. Wird nicht von Säuren angegriffen. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr. Gibt mit Flüssen die Reactionen auf Titan und Mangan. Nach einer Untersuchung von Cacarrié soll es bestehen aus 74,5 Titansäure und 24,8 Manganoxyd, mit Spuren von Kalk, $= \ddot{M}n \ddot{T}i^6$.

Berzelit. Kühn**) hat ein Mineral von Långbanshytta in Wermland beschrieben und analysirt, welches bis jetzt unbekannt gewesen zu sein scheint. Er hat es *Berzelit* genannt. Es sitzt auf einer schwarzgrauen, metallisch glänzenden Masse, die Eisenoxyd enthält und die ihrerseits auf körnigen Bitterspath sitzt. Das Mineral ist schmutzig weiss oder honiggelb, hat Wachsglanz, 2,52 specif. Gewicht, zwischen 5 und 6 Härte, und Spuren von einem Durchgange. Ist spröde und leicht zu Pulver zu zerreiben. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Pharmacolith. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Annal. des Mines, XVII, p. 529.

**) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 211.

Kalkerde	20,96	23,22
Talkerde	15,61	15,68
Manganoxydul	4,26	2,13
Arseniksäure	56,46	58,51
Spuren von Eisen, Unlösliches	—	0,23
Glühverlust	0,43	2,95
	99,85	99,57

Diese Analyse stimmt mit $\dot{R}^3 \ddot{A}s$ überein, und bezeichnet ein Gemisch von basischem arseniksauren Kalk, Talk und Manganoxydul.

In Betreff der Ehre, die mir Kühn durch den Namen zu erweisen beabsichtigte, so ist zu bemerken, dass bereits ein anderes Mineral denselben Namen erhalten hat. Es möchte daher wohl am besten Talk-Pharmacolith zu nennen sein.

Beraunit.

Breithaupt*) hat unter dem Namen *Beraunit* ein Mineral von Hrbeck bei Beraun in Böhmen beschrieben. Es kommt mit Kakoxen vor, ist nicht krystallisirt aber krystallinisch, mit einem deutlichen und einem undeutlichen Durchgange, die sich rechtwinklich schneiden. Meistens bildet es strahlige, unordentlich gemischte Partien. Die Durchgangsfläche hat Perlmutterglanz, das Uebrige Glasglanz. Die Farbe ist hyacinthroth und wird an der Luft dunkler. Ist in dünnen Blättern mit schöner hyacinthrother Farbe durchscheinend. Das Pulver ist röthlich ochergelb. Härte zwischen Gyps und Glimmer. Specif. Gewicht = 2,878. Nach Versuchen von Plattner besteht es aus basischem phosphorsauren Eisenoxyd, welches chemisch gebundenes Wasser enthält.

Natürliche oxalsaure Kalkerde.

Brooke**) hat kleine schiefe rhombische Pris-

*) Journ. für pract. Chemie. XX. p. 66.

**) L. and. E. Phil. Mag. XVI. p. 449.

men von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll Länge beschrieben, welche auf einem Kalkspath von unbekanntem Fundort sitzen und nach seiner Angabe aus oxalsaurer Kalkerde bestehen. Die meisten von diesen Krystallen waren hemitropisch. Die Versuche, welche auswiesen, dass sie wirklich aus oxalsaurer Kalkerde bestanden, sind nicht mitgetheilt. Es wird nur angeführt, dass **Sandall** sie aus $\dot{Ca}\ddot{\bar{C}} + \dot{H}$ bestehend gefunden habe. Sie sind gewiss eines der seltensten Mineralproducte.

Bekannt gewesene Mineralien. Magnetkies. Graf **Schaffgotsch***) hat den Magnetkies von Bodenmais in Baiern analysirt. Aus seiner Analyse schliesst er, dass er der Formel $\acute{Fe}^9 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ entspreche, worin das Sulfuretum dreimal so viel Schwefel enthält, wie das Sesquisulfuretum. Die Formel für den gewöhnlichen Magnetkies ist, gleichwie für den künstlich bereiteten, $= \acute{Fe}^5 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, und die für den von **Stromeyer** analysirten Magnetkies von Baréges in den Pyrenaeen $= \acute{Fe}\, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, welches dieselbe Verbindung ist, welche erhalten wird, wenn man Eisenoxydoxydul in gelinder Hitze durch Schwefelwasserstoff reducirt. Als Stütze für diese Ansicht führt er an, dass das Buntkupfererz aus ähnlichen Verbindungen bestehe, in welchen $\acute{Fe}$ durch $\acute{\bar{Cu}}$ ersetzt sei, also viele von dieser Art $\acute{\bar{Cu}}\, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ seien, das von Cornwall und Mårtanberg $\acute{\bar{Cu}}^3 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, das aus der Woitskischen Grube $\acute{\bar{Cu}}^5 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, das von Sangershausen $\acute{\bar{Cu}}^9 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$. Diese Ansicht ist theoretisch ganz schön und hat auch verschiedene Wahrscheinlichkeiten für sich; aber eine wahrscheinliche Ansicht ist darum doch nicht immer

*) Poggend. Ann. L, p. 533.

die wirklich richtige, und diese erfordert gewiss andere Beweise, als die, welche Graf Schaffgotsch anführt. Er hat seine Analyse so angestellt, dass er ausgesuchten reinen Magnetkies von Bodenmais auf einer flachen Platinschale über einer Spirituslampe bei einer, am Ende bis zum starken Glühen gehenden Hitze röstete. Dabei blieben 87,36 bis 87,41 Procent Eisenoxyd zurück, wonach der Eisengehalt berechnet wurde. Aber es fragt sich, ob das Eisenoxyd auf diese Weise wirklich richtig frei von Schwefelsäure erhalten werden konnte.

Er fand ferner, dass dieser Magnetkies, in Wasserstoffgas geglüht, nur 3,36 Procent verlor. Auch dieser Versuch beweist nichts, denn der Schwefel geht dabei nicht durch Hitze weg, sondern in Folge seiner Verwandtschaft zum Wasserstoff. Wird der Schwefelkies nicht fein pulverisirt, und wird der Versuch nicht auf die Weise controlirt, dass man die Probe, nachdem sie ein Mal gewogen worden ist, aufs Neue ½ Stunde lang in trocknem Wasserstoffgas erhitzt, bis man darauf findet, dass sie nichts an Gewicht mehr verloren hat, so kann man zu wenig Schwefel erhalten haben. Es ist nicht meine Meinung, hierdurch ausdrücken zu wollen, dass die Analyse ein unrichtiges Resultat gegeben habe, sondern nur, dass ihr die Controlen mangeln, durch welche ihre Richtigkeit bewiesen wird.

In Betreff des Beispiels von Buntkupfererz, von dem sich mehrere Analysen in dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 218—220, finden, so braucht man sie nur mit den dort angeführten Formeln zu vergleichen, um zu erkennen, dass

die Ansicht davon nur in einem einzigen Fall bestätigt wird, nämlich bei $\dot{C}u^5 \dddot{F}e$.

Nickelhaltiger Magnetkies.

Ich *) habe einen Magnetkies von Klefva in Alsheda in Småland analysirt. Er ist derb, ohne Zeichen von Krystallisation, mit eingesprengten feinen Granatkörnern, hat eine dunkelgelbe Farbe, starken Metallglanz, eine Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Das Pulver davon ist schwarz. Specif. Gewicht = 4,674. Verliert beim Glühen in Wasserstoffgas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas 3,75 an Gewicht. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Eisen	57,643
Nickel	3,044
Kobalt	0,094
Mangan . . .	0,223
Kupfer . . .	0,447
Schwefel . . .	38,089
Granatpulver . .	0,460
	100,000.

Da die Analyse eigentlich nur einen technischen Zweck hatte, so wurde der Schwefel bloss nach dem Verluste bestimmt, daher die gerade Summe im Resultate der Analyse. Der Schwefelgehalt ist zu geringe, um die gewöhnliche Formel des Magnetkieses zu geben mit dem Eisen und dem Schwefel gegen die übrigen Metalle, woraus folgt, dass die Sulfureta der letzteren mit dem $\acute{F}e$ Doppelsulfureta gebildet haben müssen, mit denen der Magnetkies gemischt ist, und nach einigen Proben mit verschiedenen Erzstufen will es scheinen, dass diese Mischung nicht an allen Stellen gleichförmig ist.

*) K. V. Acad. Handl. 1840.

Sauvage *) hat einen Geokronit von Meredo in Gallicien beschrieben und analysirt. Er ähnelt dem von L. Svanberg (Jahresb. 1841, S. 215), aber er hat ein grösseres specif. Gewicht = 6,43, und enthält weder Arsenik noch Zink. Sauvage fand darin: Geokronit.

Blei	64,89
Kupfer . . .	1,60
Antimon . . .	16,00
Schwefel . .	16,90

$= \acute{P}b^5 \overset{'''}{S}b$.

Scheerer **) hat die Analysen des Arsenikeisens von Reichenstein und des von Sätersberg bei Forsum in Norwegen verglichen und von dem letzteren eine neue Analyse mitgetheilt. Diese beiden Arsenikeisen enthalten eine sehr geringe Menge von Schwefel, den Scheerer von einer geringen Einmischung von Arsenikkies herleitet, der immer damit vorkommt. Die Vergleichung giebt folgendes Resultat: Arsenikeisen.

	Reichenstein.		Sätersberg.
	Anal. v. Hoffmann —	v. Meyer ***)	v. Scheerer.
Arsenik . . .	65,99	63,142	70,22
Eisen . . .	28,06	30,243	28,14
Schwefel . . .	1,94	1,631	1,28
Gebirgsart .	2,17	3,550	—
	98,16.	98,566.	99,64.

Wird der, nach der Menge des Schwefels berechnete Arsenikkiesgehalt abgezogen, so steht das Arsenik zum Eisen in dem Verhältniss = 13,0 As : 7,3 Fe in dem ersteren, = 12,6 As : 8,1 Fe in dem zweiten und = 14,3 As : 7,6 Fe in dem

*) Ann. des Mines, XVII. p. 525.

**) Poggend. Ann. L, p. 153.

***) Angestellt unter Rose's Leitung und früher nicht publicirt.

dritten. Den ersteren betrachtet er der Formel $Fe^2 As^3$, und den letztern der Formel $Fe As^2$ entsprechend. Aber 940,08 (As) : 339,20 (Fe) = 14,3 : 5,16, was $\frac{3}{8}$ von 7,6 giebt. Die Analyse hat also ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fe auf As gegeben, d. i. $Fe^3 As^2$. Der erstere wäre dann $Fe^4 As^3$, aber die angegebenen Zahlen entsprechen keiner Formel und nähern sich am meisten $Fe^3 As^2$.

Oxydirte Mineralien. Eisenoxydhydrat.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1835, S. 184, eines neuen Eisenoxydhydrats $= \dddot{F}\dot{H}$, und im Jahresb. 1836, S. 216, v. Kobell's Untersuchung, welche zeigte, dass alle durch Verwitterung aus Schwefelkies entstandenen Eisenoxydhydrate diese Zusammensetzung haben. Breithaupt*) hat gezeigt, dass eins von diesen, das Nadeleisenerz, dieselbe Krystallform hat, wie das Manganoxydhydrat, dessen Krystallwinkel er gemessen hat. In Betreff des Lepidokrokits, welcher nach v. Kobell zu der Hydratart $\ddot{F}e \dot{H}$ gehört, hat Breithaupt mit Kersten zur Bestimmung des Wassergehalts einen neuen Versuch angestellt und gefunden, dass er 13,5 Procent Wasser enthält, woraus also folgt, dass er zu der gewöhnlicheren Hydratart $\ddot{F}e^2 \dot{H}^3$ gehört.

Dabei hat er unter dem Namen Chileït ein Mineral aus Chili als eine neue Art von Eisenoxydhydrat beschrieben. Es kommt theils derb, theils in unbestimmbarer prismatischer Gestalt krystallisirt vor, ist roth oder rothbraun, wenig glänzend, gibt einen braunen glänzenden Strich, hat 4,06 specif. Gewicht, gibt vor dem Löthrohr Wasser, und lässt sich an den Kanten in der inneren

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 103.

Flamme schmelzen. Besteht nach Plattner's Analyse aus:

Eisenoxyd . . .	83,5
Kupferoxyd . . .	1,9
Kieselsäure . . .	4,3
Wasser	10,3
	100,0.

Es ist hieraus klar, dass es ein Gemenge oder eine Verbindung von einen Eisenoxydsilicat, wahrscheinlich $Fe^2\ S$, mit gewöhnlichem Eisenoxydhydrat $F^2\ Aq$, und ausserdem mit Kupferoxyd-Hydrat oder Silicat verunreinigt ist.

Feuerstein.

Aus Klaproth's Untersuchung ist es bekannt, dass der Feuerstein Kalkerde enthält. Bei Untersuchung eines Feuersteins aus dem Kreidelager bei Limhamn in Schonen *), wobei der Feuerstein in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, fand ich auch Kali darin. Auf 1000 Th. geglühetem Feuerstein erhielt ich 1,17 Th. Kali und 1,13 Kalkerde, mit Spuren von Eisenoxyd und Thonerde, so wie ausserdem eine geringe Menge von einem kohlehaltigen, ohne Rückstand verbrennbaren Körper, von dem vermuthlich die dunkle, dem Rauchtopas ähnliche Farbe des Feuersteins herrührt.

Diese Analyse geschah in der Absicht, um die Ursache der Verwitterung eines an der Oberfläche verwitterten Feuersteinmessers auszumitteln, eine Veränderung, welche man nicht selten auch an den der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzten Feuersteinen beobachtet. Es zeigte sich, dass der innere nicht verwitterte Theil dieses Feuersteinmessers auf 1000 Theile 1,34 Th. Kali, 5,74 Th. Kalkerde und 1,2 Th. Eisenoxyd und

*) L. V. Acad. Handl. 1840.

Thonerde enthielt. Der verwitterte Theil dagegen, welcher sich leicht in Gestalt eines Mehls abschaben liess, enthielt auf 1000 Theile, 3,2 Th. Kali und 3,2 Th. Kalkerde, woraus es scheinen will, als habe die Verwitterung ihren Grund in einer langdauernden Einwirkung von einer kalihaltigen Flüssigkeit, welche allmälig die Kalkerde gegen Kali auswechselt. Die Verwitterung war progressiv vor sich gegangen, so dass sie offenbar auch schon auf dem noch zusammenhängenden Theil des Feuersteins angefangen und hier rund herum einen weissen Streifen von 0,3 bis 0,4 Decimal-Linie Breite gebildet hatte.

Opal und Pechstein.

Damour*) hat einige Versuche mit dem edlen Opal, dem Halb-Opal und Pechstein von verschiedenen Fundorten angestellt und gefunden, dass sie bei der trocknen Destillation ein Wasser geben, welches auf freies Ammoniak reagirt und brenzlich riecht, woraus sich ergiebt, dass sie, gleichwie der Feuerstein, organische Ueberreste eingemischt enthalten.

Manganoxydsilicat.

Ewreinoff**) hat ein Manganoxydsilicat von St. Marcel in Piemont analysirt und dasselbe zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselerde	10,30	10,02		5,35
Manganoxyd	85,86	85,88	25,96	27,10
Eisenoxyd	3,72	3,05	1,14	
Kalkerde	0,62	0,60		0,17
Kali	0,44	0,44		0,07
	100,94.	99,99		

Es entspricht der Formel $\dddot{Mn}^3 \dddot{Si}$. Aehnliche Silicate sind früher von Berthier und von mir analysirt worden, aber sie entsprechen der Formel

*) Ann. des Mines. XVII, p. 202.

**) Poggend. Ann. XLIX, p. 204.

$\ddot{Mn}^5 \dddot{Si}$. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Manganoxydsilicat sich mit einer grossen Anzahl von Aequivalenten des Manganoxyds in mehreren Verhältnissen verbinden lässt.

Gmelinit.

Rammelsberg*) hat den Gmelinit oder Sarkolith von Glenarm analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
ieselerde . .	46,398	46,564		24,19
Thonerde . .	21,085	20,186		9,13
Kalkerde	3,672	3,895	1,09	
Natron	7,295	7,094	1,81	3,21
Kali	1,604	1,873	0,31	
Wasser . . .	20,412	20,412		18,14

Dies stimmt ganz mit der Formel des Chabasits überein, aber in dem Gmelinit ist Natron die vorherrschende Basis, während dagegen im Chabasit der Kalk vorherrscht und die Alkalien in geringer Quantität vorkommen. Aus diesem Grunde gelatinirt der Gmelinit mit Säuren, was der Chabasit nicht thut. Die mineralogische Formel für den Gmelinit lässt sich mit $(CS^2 + 3AS^2 + 6Aq)$. $+ 2\left(\frac{N}{K}S^2 + 3AS^2 + 6Aq.\right)$ ausdrücken, d. h. derselbe besteht aus 1 Atom Kalkchabasit und 2 Atomen Natronchabasit.

Feldspathartige Mineralien.

Ueber die feldspathartigen Mineralien hat Abich**) eine sehr wichtige Arbeit mitgetheilt. Es würde hier zu weitläufig werden, wenn ich alle die Zahlenresultate, zu welchen er durch seine Analysen gekommen ist, anders als tabellarisch mittheilen wollte. Folgende von Abich privatim mitgetheilte Tabelle enthält die Zusammenstellung derselben:

*) Poggend. Ann. XLIX, p. 214.
**) Poggend. Ann. L, p. 125 und 341.

Tabellarische Uebersicht

I. Ein und einglie-

Natrongruppe.

Namen.	Specif. Gewicht	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\ddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Ca}$
Anorthit [1] Abich. . . .	2,763	44,12	35,12	0,70	19,02
Labrador [2] A.	2,7140	53,48	26,46	1,60	9,49
		Man	ganoxy	dul 0,89	
Andesin [3] A.	2,7328	59,60	24,28	1,58	5,77
Oligoklas [4] Berzelius. . .	2,668	63,70	23,95	0,50	2,05
Periklin [5] Gmelin.	2,6410	67,94	18,93	0,48	0,15
Kali-Albit [6] v. Drachenfels. A.	2,6223	70,22	17,29	0,82	2,09
Albit [7] Rose.	2,614	69,78	18,79	—	—

II. Zwei und einglie-

Kaligruppe.

Namen.	Specif. Gewicht	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\ddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Ca}$
Ryakolit [8] Rose. . . .	2,678	50,31	29,44	0,28	1,07
Glas. Feldspath [9] . . .	2,5970	66,73	17,36	0,81	1,23
oder	2,5530	67,87	15,72	2,41	3,16
Natron-Feldspath A. . .	2,5950	68,23	18,30	1,01	1,26
Feldspath [10] A. . . .	2,496	66,15 65,77	18,85 18,57	Spur Spur	Spur 0,34

1) Kommt nur in den Dolomitblöcken des Somma vor, worin er mit grünem Pyroxen gemengt ist.

2) In der Lava vom Aetna, aus geschichtlicher Zeit herrührend. Characterisirt die Dolerit- und Basaltserien, besonders die vulkanischen.

3) Ehemals Pseudoalbit genannt (Vergl. S. 167). Sitzt in dem sogenannten Andesit, welcher wahrscheinlich in Grünstein vorkommt und sehr verbreitet ist.

4) Kommt im Syenit, Weissstein, angeblich auch in Basalt, aber niemals

der Feldspatharten.

$\dot{M}g$	$\dot{K}$	$\dot{N}a$	Verlust	Summa	Formel
driges Krystallsystem.					
0,56	0,25	0,27	0	100,04	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\dddot{R}\dddot{Si}$
1,74	0,22	4,10	0,42	98,40	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$
1,08	1,08	6,53	0	99,92	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{R}\dddot{Si}^2$ (Leucitformel)
0,65	1,20	8,11	0	100,16	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}^2$
0	2,41	9,98	0	99,90	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}^3$
0,41	3,71	5,62	0	100,16	
—	—	11,43	0	100	
driges Krystallsystem.					
0,23	5,92	10,56	0	97,81	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$
1,20	8,27	4,10	Epomoeo	99,00	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}^3$
1,40	6,68	2,86	Somma	100,10	
0,51	2,53	7,99	Pantellaria	99,83	
—	13,99	1,01	Adular von St. Gotthardt	100,00	
0,05	14,02	1,25	Baveno	100,00	

im Melaphyr vor. Der von mir analysirte Natronspodumen, welcher den passenderen Namen Oligoklas erhalten hat, kommt ziemlich allgemein in den Graniten, besonders in den sogenannten gneisartigen, von Skandinavien vor.

5) Kommt in Granitgängen vor, vielleicht auch in dem Grundgebirge selbst.

6) Integrirender Bestandtheil des Trachyts vom Drachenfels.

7) Das Resultat ist hier nach der Formel berechnet, aber es ist wahr-

In dieser Tabelle ist die Zusammensetzung des Albits nur nach der Rechnung dargestellt. Diese Lücke kann ich mit einer Analyse von Erdmann *) ausfüllen, die er mit einem Albit aus der Gegend von Brevig in Norwegen angestellt hat, und welche gab:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure . . .	69,11		35,89	12
Thonerde	19,34	9,03	9,22	3
Eisenoxyd . . .	0,62	0,19		
Natron	10,98	2,81	2,92	1
Kali	0,65	0,11		
Manganoxydul, Talkerde . .	Spur			
	100,70.			

$$= \frac{N}{K} S^3 + 3AS.$$

Verwitterter Feldspath.

Crasso **) hat die verwitterten Feldspathkrystalle aus dem rothen Porphyr von Ilmenau untersucht. Sie haben im Allgemeinen dieselbe Zwillingsform, wie die ebenfalls verwitterten Krystalle des Carlsbader Feldspaths. Die untersuchten Krystalle bestanden keinesweges, wie man vermuthen sollte, aus Porcellanthon, sondern aus einem in

---

scheinlich, dass alle Albite ein wenig Kali enthalten, da das eine Alkali in anderen Mineralien niemals ohne grössere oder geringere Spuren von dem anderen gefunden wird.

8) Kommt in den Dolomitblöcken vom Somma vor, mit Glimmer und Pyroxen.

9) Ist besonders charakteristisch für Trachyt, Phonolith, trachytische Lava und für die ganze Reihe von Obsidian- und Bimstein-Bildungen.

10) Es ist höchst unwahrscheinlich, dass irgend ein Feldspath vollkommen frei von Natron sei.

*) Privatim mitgetheilt.

**) Poggend. Annal. XLIX, p. 381.

Säure löslichen Bestandtheil, welcher 32,1 Proc. betrug, und einem darin nicht löslichen, welcher 67,9 Proc. ausmachte. Erhalten wurde von dem

	ersteren		letzteren
Kieselsäure	—		72,160
Kohlensaure Kalkerde	72,84		—
Eisenoxyd	16,83		4,054
Thonerde	2,04		18,420
Talkerde	0,90		—
Manganoxydul	0,25	Natron	0,656
Kali	0,90		4,710
	93,46		100,000.

Labrador.

Segeth *) hat den Labrador aus dem mächtigen Syenitlager auf dem rechten Dnieperufer im Kijew'schen Gouvernement untersucht und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

	Oberer Theil des Lagers	Unterer Theil
Kieselsäure	55,487	55,349
Thonerde	26,829	27,191
Kalk	10,927	10,632
Natron	3,965	3,639
Kali	0,363	0,222
Talkerde	0,148	—
Eisenoxyd	1,601	2,339
Wasser	0,508	0,488
	99,828	99,86.

Dies stimmt mit der Formel für den Labrador in der vorhin angeführten Tabelle überein.

Eläolith und Nephelin.

Ich führte im vorhergehenden Jahresberichte, S. 227, die verschiedenen Ansichten an, welche von Scheerer und Bromeis über die Zusammensetzung des Eläoliths aufgestellt worden sind.

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 253.

Scheerer *) hat seine Formel $N^2S^3 + 6AS$ ferner zu vertheidigen gesucht und folgende Analysen mitgetheilt:

Bestandtheile.	Brauner Eläolith von Brevig.	Grüner Eläolith von Fredriksvärn.	Brauner Eläolith von demselben Fundort.	Weisser Eläolith vom Ilmengebirge.	Nephelin vom Somma.	Eläolith vom Katzenbuckel.
Kieselsäure	44,48	45,31	45,55	44,30	44,29	43,70
Thonerde	32,03	32,63	32,00	33,25	33,04	32,31
Eisenoxyd	1,30	0,15	1,41	0,82	0,65	1,07
Kalkerde	0,24	0,33	Spur	0,32	1,77	0,84
Natron	15,76	15,95	16,09	16,02	15,44	15,83
Kali	5,24	5,45	5,02	5,82	4,94	5,60
Wasser	2,06	0,60	0,78	0,07	0,21	1,39
	101,11	100,72	100,85	100,60	99,40	100,74

Diese Analysen sind unter H. Rose's Leitung und in dessen Laboratorium angestellt worden. Sie entsprechen alle der Formel $N^2S^3 + 6AS$, aber auf eine solche Weise, dass sie eine Verbindung sind von $(K^2S^3 + 6AS) + 4(N^2S^3 + 6AS)$. Die chemische Formel ist $\dot{R}^2\ddot{S}i^3 + 2\dddot{A}l\ddot{S}i$. Wird die Formel für einen Eläolith berechnet, der z. B. ½, 1 und 2 Procent Fremdes enthält, so bekommt man:

	½ Procent	1 Procent	2 Procent
Kieselsäure	44,45	44,23	43,79
Thonerde	32,95	32,79	32,46
Natron	16,04	15,95	15,78
Kali	6,06	6,03	5,97

Wäre dagegen die ältere Formel $NS + 3AS$ richtig, so könnte der Eläolith niemals mehr als

*) Poggend. Annal. XLIX. p. 359.

41,58 Proc. Kieselsäure enthalten, wenn ½ Proc. fremder Einmischung, z. B. Wasser, darin vorausgesetzt wird.

Das weniger Gewöhnliche in dem ersten Gliede dieser Formel hat jedoch sein Entsprechendes in dem Prehnit, welcher $= C^2S^3 + 3AS + Aq$ ist.

Scheerer stellt noch ein Beispiel auf, nämlich den Cancrinit oder das krystallinische Mineral, welches eine Verbindung ist von einem Silicat und einem Carbonat. Dasselbe kommt im Ilmengebirge vor und ist von G. Rose*) untersucht worden (Jahresb. 1840, S. 302). Derselbe gab dafür die Formel $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Na}^5\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}$, die aber 1 Atom Natron zuviel voraussetzt, und $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Na}^2\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}$ sein muss. Die Analyse hatte gegeben:

			Berechnet nach Rose's Form.	Berechnet nach Scheerer's Form.
Kieselsäure	40,59	40,26	38,23	39,11
Thonerde .	28,29	28,24	31,89	28,98
Natron . . .	17,38	17,66	19,41	17,65
Kali . . .	0,57	0,82	—	—
Kalkerde .	7,06	6,31	5,89	8,03
Kohlensäure	6,38	6,38	4,58	6,23
	100,27	99,70	100,00	100,00.

Aus Scheerer's Untersuchungen folgt ferner, dass der Eläolith und der Nephelin ganz einerlei Mineral sind. Der veränderliche Wassergehalt gehört nicht zur Constitution des Minerals.

*) G. Rose hat den Namen Cancrinit, der zuerst einem blauen Mineral vom Ilmengebirge gegeben war, vertauscht und jenes Mineral aus guten Gründen Sodalith, aber das hier angeführte Cancrinit genannt. Die hier an der Formel des Cancrinits gemachte Correction hat also auf die des Sodaliths keinen Einfluss.

Einige davon enthalten eine äusserst geringe Spur von Chlor, andere sowohl Chlor als auch Schwefelsäure. Am meisten enthält der Nephelin vom Somma, welcher 0,22 Proc. Salzsäure und 0,1 Proc. Schwefelsäure gab. Ihr specif. Gewicht kommt 2,6 sehr nahe. Die braune und grüne Farbe der nordischen Eläolithe rührt von einer eingemischten organischen Substanz her, welche mit der Kieselsäure bei der Analyse zurückbleibt; sie wird sowohl durch Salpetersäure als auch durch Verbrennung zerstört.

Thulit.

C. G. Gmelin *) hat den Thulit von Tellemarken in Norwegen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	42,880
Thonerde	31,144
Eisenoxyd	2,288
Manganoxyd	1,635
Kalk	18,726
Natron mit wenig Kali	1,891
Feuchtigkeit	0,640
	99,132

$= \begin{matrix} C \\ f \\ mn \end{matrix} S + 2AS$. Aeltere krystallographische Bestimmungen hatten ihn als einen Epidot bezeichnet, diese Analyse zeigt die Richtigkeit davon. Es ist klar, dass er eine geringe Einmischung von Manganepidot (Jahresb. 1841, S. 231) enthält, von dem er seine schöne rothe Farbe hat, so wie auch, dass dieser Gehalt variirt, weil er von hochroth bis farblos gefunden wird.

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 539.

Hausmann*) hat unter dem Namen Lepidomelan ein schwarzes, Glimmer ähnliches Mineral von Persberg in Norbergs Bergslag beschrieben. Er ist ein körnig schiefriges Aggregat von krystallinischen, schwarzen, selten über ½ Linie breiten Schuppen, die im Durchsehen dunkelgrün sind und ein hellgrünes Pulver geben. Inzwischen sind die Schuppen nicht überall durchsichtig, sondern sie haben nur hier und da so beschaffene Flecken. Er ist härter als Perlglimmer, aber weicher als zweiachsige Glimmerarten. Specif. Gewicht = 3,00. Gibt vor dem Löthrohr Wasser, wird metallglänzend tombachbraun und schmilzt zu einem schwarzen Email. Färbt Flüsse, worin er aufgelöst wird, mit den Farben des Eisens. Wird durch Königswasser zersetzt, die Kieselsäure behält dabei die Gestalt der Schuppen. Soltmann, welcher ihn unter Wöhler's Leitung analysirt hat, fand darin:

Lepidomelan, ein schwarzer Glimmer von Persberg.

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	37,40		19,43	4
Thonerde . .	11,60	5,42	13,90	3
Eisenoxyd . .	27,66	8,48		
Eisenoxydul	12,43	2,83	4,59	1
Talkerde . / Kalkerde .	0,26	0,20		
Kali . . .	9,20	1,56		
Wasser . .	0,60			
	99,49.			

Dies entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}K\\f\end{matrix}\right\} S + 3AS$.

Batrachit.

Rammelsberg**) hat den Batrachit vom Rizoniberg im südlichen Tyrol analysirt, von Breit-

*) Poggend. Annal. L, p. 664.

**) Daselbst, LI, p. 446.

haupt so benannt (von βατραχος, Frosch), weil er die Farbe des Froschlaichs hat. Er besteht aus:

Kieselsäure	37,69	Sauerstoffgehalt =	19,58
Kalkerde .	35,45	—	9,96
Talkerde .	21,79	—	8,43
Eisenoxydul	2,99	—	0,68
Wasser . .	1,27		
	99,19		

$= \frac{Mg}{f}{}^3 S + CS$, oder ein Olivin, in welchem die Hälfte des Talkerde-Aequivalents gegen Kalkerde ausgewechselt ist.

Agalmatholith. Ueber die Beurtheilung der Zusammensetzung des Agalmatholiths herrscht noch Unsicherheit. Klaproth untersuchte eine Steinart, aus welcher chinesische Bilder gemacht waren, und fand so wohl in den durchscheinenden als auch undurchscheinenden Arten als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Wasser, wiewohl nicht in gleicher relativer Menge. Darauf untersuchte er ein ähnliches Mineral von Nagyag, welches Kieselsäure, Thonerde, Kali und Wasser enthielt. Keins enthielt Talkerde. Ein ähnliches Resultat erhielt Lychnell (Jahresb. 1836, S. 218). v. Holger fand hauptsächlich Kieselsäure und Talkerde, mit wenig Kalkerde, Thonerde und Eisenoxydul (Jahresb. 1839, S. 228). Der von mir zur Löthrohrprobe angewandte Agalmatholith wird durch salpetersaures Kobaltoxyd roth und enthält also Talkerde. Wackenroder*) hat eine neue Analyse ebenfalls mit chinesischem Bildstein angestellt und hat gefunden:

*) Journ. für pract. Chemie, XXII, p. 8.

Kieselsäure	61,967	63,453
Talkerde	33,029	34,075
Eisenoxyd	0,740	
Wasser	3,478	2,472
	99,214	100,000,

woraus er die Formel $MAq + 5MS^3$ ableitet.

Es ist also klar, dass die chinesischen Figuren aus zwei Arten von weichen Gesteinen gemacht werden, die beide Agalmatholith genannt worden sind, und wovon die eine ein Talkerdesilicat mit Wasser, und die andere ein Thonerdesilicat ist. Die erste wird mit Kobaltsalz vor dem Löthrohr roth, und die letztere muss durch eine blaue Farbe, welche sie mit Kobalt giebt, wenn sie nicht zu eisenhaltig ist, erkannt werden können.

Soapstone. L. Svanberg[*]) hat, zur Vergleichung mit dem von ihm entdeckten Saponit, den Soapstone von Cornwall analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	46,8	24,32	13
Talkerde	33,3	13,10	7
Kalkerde	0,7		
Eisenoxyd	0,4	3,87	2
Manganoxyd	Spur		
Thonerde	8,0		
Wasser	11,0	9,86	5

$= (2AS + 3MS + Aq) + 4(MS^2 Aq)$.

Afterkrystalle von Pyroxen. Rammelsberg[**]) hat verschiedene Mineralmassen untersucht, welche an mehreren Orten die Formen von verschwundenen Pyroxen-Krystallen ausfüllen:

*) K. V. acad. Handl. 1840.

**) Poggend. Ann. XLIX, p. 387.

	v. Bilin.	v. Vesuv.		v. Fassathale.
Kieselsäure .	60,626	85,34		39,48
Thonerde . .	23,085	1,58		10,31
Eisenoxyd . .	4,207	1,67		8,94
Kalkerde . . .	1,275	2,66	Eisenoxydul	15,66
Talkerde . .	0,910	1,70		1,70
Wasser . . .	9,124	5,47	Glühverlust	8,67
	99,227	98,42		100,00.

Fayalit. C. G. Gmelin [*]) hat unter dem Namen *Fayalit* eine vulkanische Schlacke analysirt, die unter Trachytstücken am dem Meeresstrande in der Nachbarschaft des hohen Trachytgebirges auf Fayal, einer der Azoren gefunden wird. Sie ist schwarzgrün, blasig, schlackenähnlich, giebt am Stahl schwach Feuer, wird vom Magnet gezogen und hat 4,138 specif. Gewicht. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr mit einem Geruch nach schwefliger Säure. Wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt unter Abscheidung einer Kieselgallert; wird aber diese durch Kochen mit kohlensauren Alkali ausgezogen, so bleiben 14,2 Procent unzersetztes Mineral zurück. Bei der Zersetzung entwickelt sich ein wenig Schwefelwasserstoffgas. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Der lösliche Theil.	Der unlösliche Theil.
Kieselsäure . .	24,93	58,11
Eisenoxydul .	65,84	18,55
Manganoxydul	2,94	6,67
Thonerde . . .	1,84	12,53
Kupferoxyd . .	0,60	2,28
Schwefeleisen	2,77	
	98,92	98,14.

*) Poggend. Ann. LI, p. 160.

Dasselbe Mineral und von demselben Fundort scheint auch von Fellenberg*) analysirt worden zu sein. Derselbe nennt es *Eisenperidot*. Er fand es, gleichwie Gmelin, aus einem durch Säure zersetzbaren Theil und einem anderen dadurch nicht zersetzteren Theil bestehend. Er fand völlig dieselben Bestandtheile, aber in etwas andern Verhältnissen, und wahrscheinlich ist jede davon eingesammelte Stufe in Betreff der Proportionen der Bestandtheile der anderen nicht vollkommen gleich.

Tachylyt.

Im Basalt bei Göttingen hat Hausmann schon vor längerer Zeit ein schwarzes, derbes Mineral entdeckt, welchem Breithaupt den Namen Tachylyt gab. Ein sehr ähnliches (aber anders zusammengesetztes W.) vom Vogelsgebirge ist von C. G. Gmelin**) untersucht worden. Es hat 2,7144 specif. Gewicht, schmilzt leicht vor dem Löthrohre giebt mit Flüssen Gläser mit Eisenfarben. Bei starker Reduction im Phosphorsalz kommt eine Titanfarbe hervor. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	50,220		26,094	3
Titansäure	1,415			
Thonerde	17,839		8,331	1
Kalk	8,247	2,317		
Natron	5,185	1,326		
Kali	3,886	0,655	8,031	1
Talkerde	3,374	1,306		
Eisenoxydul	10,266	2,338		
Manganoxydul	0,397	0,089		
Wasser, ammoniakhaltiges,	0,497			
	101,306.			

*) Poggend. Ann. LI, p. 261.

**) Daselbst, XLIX, p. 233.

Wenn r die zusammengerechneten stärkeren Basen bedeutet, so ist die Formel $= rS^2 + AS$.

Lievrit. Rammelsberg*) hat den Lievrit (Yenit) von Elba analysirt mit Anwendung der bekannten Methoden für die Bestimmung der relativen Quantitäten von Eisenoxydul und Eisenoxyd, ohne welche sich bisher keine sichere Zusammensetzungsformel dafür aufstellen liess. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure . .	29,831	15,51	5
Eisenoxyd . .	22,800	6,99	2
Eisenoxydul .	33,074	6,95	2
Kalkerde . . .	12,437	3,47	1
Manganoxydul	1,505		
Wasser	1,612		
	101,259.		

Rammelsberg giebt dafür die Formel $CS + 2fS + F^2S$, die aber voraussetzt, dass die Kieselsäure nur 4 Mal so viel Sauerstoff enthalte wie die Kalkerde; derselbe beträgt aber 5 Mal so viel, was der Formel $CS^2 + 2fS + F^2S$ entspricht.

Amphodelit. Breithaupt**) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Amphodelit und Diploit (Latrobit, Brooke) nicht allein in Farbe und Ansehen ähnlich sind, sondern auch in den Winkeln ihrer Durchgangsflächen und den Proportionen ihrer Bestandtheile. Der Diploit enthält jedoch nach C. G. Gmelin's Analyse 6½ Procent Kali, welches in dem Amphodelit ganz fehlt, in welchem es jedoch durch einen

*) Poggend. Ann. L, p. 157.

**) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 111.

grösseren Gehalt an Kalkerde und Talkerde ersetzt wird.

Dichroit.

C. Schütz hat in L. Svanberg's Laboratorium den Dichroït analysirt und für seine Zusammensetzung eine veränderte Formel gegeben. Er fand in dem Dichroit von:

	Orrijerfvi.	Finspång.	Brunhult.
Kieselsäure	48,9	48,6	49,7
Thonerde	30,9	30,5	32,0
Talkerde	11,2	8,2	9,5
Eisenoxydul . . .	6,3	10,7	6,0
Manganoxydul . .	0,3	0,1	0,1
Unzersetztes	1,6	1,5	2,1
Glühverlust . . .	1,9	0,2	0,6
	100,1	99,8	$\dot{C}$ 0,6
			100,6.

Die beiden ersten Analysen entsprechen vollkommen der Formel $2 \frac{M}{f} S^2 + 3 AS$ und die letzte kommt dieser näher wie die früher angenommene Formel $MS^2 + 3AS$, so dass es also wahrscheinlich wird, dass die erste von diesen Formeln eine richtige Ansicht von der Zusammensetzung des Dichroits giebt.

Punalith.

Brooke hat einen Zeolith von Poonah in Ostindien Punalith genannt. Er hat Aehnlichkeit mit Mesotyp und wenig davon abweichende Winkel. Der Winkel des letzteren ist 90° bis 91°38′ und der des ersteren 92°20. Specif. Gewicht =2,1622. Bildet sehr lange Prismen und kommt in Drusenhöhlen mit Apophyllit vor. Ist von C. G. Gmelin *) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 539.

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	45,120	23,44	8
Thonerde	30,446	14,22	5
Kalkerde	10,197	2,86	1
Natron und Kali .	0,657	0,11	
Wasser	13,386	11,90	4
	99,806,		

$= CS^3 + 5\ AS + 4\ Aq$. Die Zusammensetzung dieses Zeoliths kann jedoch auf folgende Weise gedeutet werden, nämlich als eine Verbindung von zwei Doppelsilicaten:

$$\dot{C}a\,\dddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\dddot{S}i + 2\dot{H}.$$
$$2\,\dot{C}a\,\dddot{S}i + 3\,\ddot{A}l\,\dddot{S}i + 2\dot{H}.$$

Smaragd. C. G. Gmelin *) hat auch, mit Anwendung der von ihm entdeckten Scheidungsmethode für Thonerde und Beryllerde, den unedlen Smaragd von Limoge und von Broddbo mit folgenden Resultaten analysirt:

	Limoge	Broddbo
Kieselsäure	67,54	69,70
Thonerde	17,63	16,83
Beryllerde	13,51	13,39.

Die erste von diesen Analysen stimmt mit der gewöhnlichen Formel $GS^4 + 2\ AS^2$ überein, die letztere mit der viel wahrscheinlicheren Formel $GS^3 + 2\ AS^3$. Es verdient gewiss durch eine neue Analyse mit einem klaren und reinen Beryll entschieden zu werden, welche von diesen Formeln die richtige ist.

Orthit und Gadolinit. Scheerer **) hat eine Untersuchung verschiedener cerhaltiger Mineralien ausgeführt, nämlich des Allanits, Orthits, Cerins und Gadolinits. Die

*) Poggend. Ann. XLIX, S. 180.

**) Daselbst. LI, p. 407 und 465.

Analysen scheinen mit besonderer Aufmerksamkeit angestellt worden zu sein, und mit Rücksicht auf die richtige Scheidung der Yttererde von Cerium und Lanthanoxyd, so wie auch der Beryllerde, da wo diese vorkam.

1. *Allanit von Jotun-Fjeld.* Kommt in einer porphyrartigen Gebirgsart vor, die das Bett des Mjelka-Elfs bildet. In dieser Gebirgsart finden sich gangähnliche Adern von hellerer Farbe, die aus einem derben Albit zu bestehen scheinen, durchdrungen mit röthlichen Streifen, in welchen der Allanit in Gestalt von unregelmässigen Körnern sitzt, deren Grösse selten die einer Haselnuss übertrifft. Er ist schwarz, ohne Zeichen von Krystallisation, hat unvollkommenen muscheligen Bruch, Glasglanz in Fettglanz übergehend, giebt ein hell grüngraues Pulver, ist hart wie Feldspath, vielleicht noch etwas härter, hat 3,53 bis 3,54 specif. Gewicht, verhält sich vor dem Löthrohre wie Orthit im Allgemeinen, und wird durch Säuren zersetzt. Zur Vergleichung wird Stromeyer's Analyse des Allanits von Grönland hinzugefügt.

	Sch.		Rel. Atomg.		Strom.		Rel. Atomg.	
Kieselsäure .	35,15		60,09	5	33,02		5,72	5
Thonerde . .	16,23		2,53	2	15,22		2,37	2
Eisenoxydul	15,55	3,54			15,10	3,44		
Ceroxydul .	13,34	2,83			21,60	3,20		
Lanthanoxyd	5,80							
Manganoxydul	0,98	0,22	10,27	9			9,84	9
Kalkerde . .	12,02	3,38			0,10	0,09		
Talkerde . .	0,78	0,30			11,08	3,11		
Wasser . . .	0,50							
	100,35.							

2. *Allanit von Snarum.* Kommt ungefähr ¼ Meile von dem bekannten Fundorte des Rutils und Apatits vor. Sitzt in einem Albit, gemengt mit Quarz, Hornblende und Apatit, deren Krystalle zuweilen gross werden. Ist schwarz, ins Braune sich ziehend, giebt ein graues Pulver, hat 3,79 specif. Gewicht, wird von Säuren wenig oder nicht angegriffen.

			Relative Atomgewichte	
Kieselsäure	34,00		6,20	5
Thonerde	16,40		2,41	2
Eisenoxydul	15,51	3,46		
Ceroxydul	13,73	2,96		
Lanthanoxyd . . .	7,50		9,88	9
Kalkerde	11,75	3,16		
Talkerde	0,56	0,30		
	99,75.			

3. *Orthit von Fillefjeld.* Der Fundort desselben ist nicht mit Sicherheit bekannt. Gleicht in äusseren Verhältnissen den vorhergehenden und hat 3,63 bis 3,65 specif. Gewicht.

			Relative Atomgewichte	
Kieselsäure . . .	34,93		6,00	
Thonerde	14,26		2,22	25
Eisenoxydul . . .	14,90	3,40		
Ceroxydul . . .	21,43	3,18		
Yttererde	1,91	0,38		
Manganoxydul . .	0,85	0,19	10,40	9
Kalkerde	10,42	2,92		
Talkerde	0,33	0,33		
	100,08.			

4. *Cerin von Bastnäs.* Die Analyse wird mit der von Hisinger verglichen:

	Scheerer	Rel. Atomgew.		Hisinger.		
Kieselsäure .	32,06		5,55	30,17		5,22
Thonerde . .	6,49		1,01	11,31		1,76
Eisenoxydul	22,73	5,18				
Ceroxydul	23,80 }			18,65	4,25	
Lanthanoxyd	2,45 }	3,89	11,79	26,22	3,88	10,69
Kalkerde . .	8,08	2,27		9,12	2,56	
Talkerde . .	1,16	0,45				

Bei diesen Analysen zeigt es sich, 1) dass das Atom-Verhältniss 5,2 und 9 nicht dasselbe ist, dass aber Hisinger's Cerin mehr Thonerde und weniger Eisenoxydul enthält, als der von Scheerer analysirte. Daraus schliesst dieser, dass das Mineral einen Theil des Eisens in Gestalt von Oxyd enthalten müsse, was auch völlig durch Versuche dargelegt werden könne. Daraus folgt, dass Hisinger's Cerin 3,23 und Scheerer's Cerin 11,86 Procent Eisenoxyd enthalten hat, wenn das vorhin beobachtete Atom-Verhältniss 5,2,9 stattfindet. Scheerer geht darauf meine Analysen der Orthite von Finbo und Gottliebsgång, durch, so wie auch Berlin's Analyse des Orthits von Ytterby, und zeigt, dass sich auch da das Atom-Verhältniss 5,2 und 9 herausstellt, dass aber in dem Orthit von Ytterby ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Daraus geht dann das interessante Resultat hervor, dass diese so gemischten Mineralien nach einem bestimmten Sättigungsgrade zusammengesetzt sind; wenn nämlich alle die Basen, welche 1 Atom Sauerstoff enthalten, zusammengelegt und mit Ṙ ausgedrückt werden, so wird die chemische Formel $3\dot{R}^5\dddot{S}i + 2\ddot{A}l\dddot{S}i$ und die mineralogische $= 3rS + 2AS$. Sie werden also von einer ein-

zigen Mineralspecies ausgemacht, getheilt in 3 Varietäten, von welchen der Orthit sich von dem Allanit durch den Gehalt an Yttererde, und der Cerin dadurch sich auszeichnet, dass ein Theil der Thonerde darin durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Gadolinit von Hitterön im Fleckefjord, derselben Stelle, wo die phosphorsaure Yttererde gefunden worden ist. Gleicht im Allgemeinen dem Gadolinit. Specif. Gewicht = 4,35. Besteht aus:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	25,78		13,40	5
Beryllerde	9,57		2,98	1
Yttererde	45,67	9,08		
Ceroxydul	1,81	0,97	11,96	4
Lanthanoxyd	4,75			
Eisenoxydul	12,79	2,91		
Kalkerde	0,34			
	100,71.			

Um zu einer Bestimmung der Zusammensetzungsart dieses Gadolinits zu gelangen, berechnet er die bekannten Analysen der Gadolinite von Fahlun und Ytterby, und zeigt, dass sie, wie auch bereits angenommen worden ist, im Allgemeinen mit der Formel $\dot{R}^3 \ddot{S}i$ übereinstimmen, womit dann auch sowohl meine Analyse des beryllerdehaltigen Gadolinits von Kårarfvet, als auch Scheerer's Analyse des Gadolinits von Hitterön übereinkommt, wenn die Beryllerde $\dot{G}$ ist anstatt $\ddot{G}$. Scheerer bemerkt, dass dieser Umstand, im Zusammenhange mit v. Kobell's Erfahrung, "dass die Beryllerde nicht durch kohlensaure Baryterde ausgefällt wird, wohl beweisen könnte, dass die Beryllerde nur 1 Atom Sauerstoff enthalte. Diese Bemerkung ist allerdings nicht ohne Interesse,

aber es muss doch bei der Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Körper nicht so leicht zu Werke gegangen werden, und man muss wohl nachsehen, ob alle Verbindungs-Verhältnisse derselben Annahme entsprechen, bevor man einen Schluss von so capitaler Beschaffenheit zieht. Im Uebrigen enthalten die Orthite $\dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}$ und es ist nicht ungereimt anzunehmen, dass Gadolinite vorkommen, die $\dddot{\text{G}}\,\dddot{\text{Si}}$ enthalten. Der Gadolinit von Hitterön entspricht sehr wohl der Formel $\dddot{\text{G}}\dddot{\text{Si}}+4\dot{\text{R}}\dddot{\text{Si}}$, im Fall hier die Rede ist von einem bestimmten Verhältniss; denn wir haben Beispiele, dass der Beryllerde-Gehalt in den beryllerdehaltigen Gadoliniten variiren kann.

Der Gadolinit von Hitterön hat die ebenfalls dem Gadolinit gewöhnliche Eigenschaft, bei einer gewissen höheren Temperatur von einem Feuer-Phänomen durchfahren und dabei blassgrün zu werden. Dabei fand Scheerer das specif. Gewicht von 4,35 zu 4,63 erhöht. Dasselbe war der Fall mit dem Orthit von Fillefjeld und dem Allanit von Jotunfjeld, deren specif. Gewichte so zunahmen, dass das des ersteren von 3,65 auf 3,94 und das der letzteren von 3,54 auf 3,76 stieg, bei allen einer Verminderung im Volum entsprechend von 0,94. Bei theoretischen Betrachtungen hierüber zeigte es sich, dass, wenn die Atome als gleichgrosse, runde Kugeln angenommen werden, zusammengelegt, in dem einen Fall so, dass sie einen Cubus, und in dem anderen so, dass sie ein Rhomboeder bilden, dieselbe Verminderung im Volumen stattfindet. Ein Gadolinit von Ytterby, welcher beim Glühen das Feuer-Phänomen gezeigt

hatte, war jedoch nicht bemerkenswerth specifisch schwerer geworden.

Bekanntlich werden diese Mineralien nach dem Glühungs-Phänomen nicht mehr auf nassem Wege zersetzt. Der Allanit von Snarum, welcher auf nassem Wege nicht zersetzt wird, scheint wenigstens auf dem Wege gewesen zu sein, eine solche Veränderung zu erleiden, daher auch sein specif. Gewicht um 0,25 höher ist, ungeachtet kein Unterschied in der Quantität der schwereren Bestandtheile vorhanden ist. Scheerer hält es für wahrscheinlich, dass die Bestandtheile während einer äusserst langsamen Abkühlung die gegenseitige Lage annehmen, durch welche das niedrigere specif. Gewicht bedingt ist, während sie dagegen bei einer schnellen Abkühlung einander näher rücken und das grössere specif. Gewicht annehmen, was ungefähr derselbe Unterschied sein würde, welcher zwischen Glas und Reaumur's Porcellan stattfindet. Es wäre hier ein ganz entgegengesetztes Verhalten, wie beim Granat und Idokras (Jahresb. 1832, S. 203, und 1833, S. 189) welche, zu Glas geschmolzen, ungefähr gleich viel an Volum zunehmen; aber es stimmt damit überein, dass die ausgedehntere Form durch Säuren zersetzt und dagegen die weniger ausgedehnte davon nicht angegriffen wird. Scheerer fügt 25 Fundorte für den Orthit und Allanit hinzu, wovon 8 in Norwegen, 7 in Schweden (eine eben so grosse Anzahl könnte hinzugefügt werden), 5 in Finland und 5 in Nordamerika.

Eudialith.

Miller*) hat vollkommene Krystalle von Eu-

*) Poggend. Ann. LI, p. 522.

dialyt gezeichnet, gemessen und beschrieben. Ich muss auf seine Beschreibung und die Figur verweisen.

Axinit.

Rammelsberg*) hat mit besonderer Sorgfalt den Axinit analysirt, wobei er sich bemühte, den Borsäure-Gehalt darin quantitativ zu bestimmen, was vorher nicht geschehen war. Die Resultate seiner Analysen sind:

	v. d. Dauphiné.	Treseburg.	Miask.
Kieselsäure	43,676	43,736 . . .	43,720
Thonerde .	15,630	15,660 . . .	16,923
Eisenoxyd .	9,454	11,940 . . .	10,210
Manganoxyd	3,048	1,369 . . .	1,158
Kalkerde . .	20,671	18,900 . . .	19,966
Talkerde . .	1,703	1,774 . . .	2,213
Kali	0,637	6,621 . . .	5,810
Borsäure . .	5,609		
	100,428	100,0	100,0.

Es ist sehr schwierig zu entscheiden, wie diese Bestandtheile unter sich verbunden sind. Rammelsberg legt den Sauerstoff der Kieselsäure und Borsäure zusammen und erhält auf diese Weise das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff in $\dot{R}$, $\ddot{R}$ und $\dddot{R}$ wie 1, 2 und 4, woraus die Formel entsteht:

$$\left.\begin{matrix} \dot{C} \\ \dot{M} \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \dddot{S}^2 \\ \ddot{B}o^2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} \ddot{A} \\ 2\ddot{F} \\ \ddot{M}n \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \dddot{S} \\ \ddot{B}o \end{matrix}\right.$$

Er hat auch andere Formeln versucht, bei welchen die Borsäure als Basis für die Kieselsäure angenommen wurde; aber ein Silicat der Borsäure neben der basischsten Verbindung der Kieselsäure mit Kalkerde anzunehmen, hat die Wahrscheinlichkeit gegen sich.

*) Poggend. Ann. LI, p. 363.

Boracit. **Rammelsberg** [*]) hat auch den Boracit analysirt und dabei dasselbe Resultat wie **Arfwedson** erhalten, entsprechend der Formel:

$$MBo^4 = \dot{M}g\ddot{B} + \dot{M}g^2\ddot{B}^3.$$

Tantalit. **Nordensköld** [**]) hat die Krystallform des finnländischen Tantalits ($\dot{F}e\,\dddot{T}a$, worin eine kleine Portion $\dot{F}e$ durch $\dot{M}n$ ersetzt ist) gezeichnet und beschrieben; ich verweise auf die mit der Zeichnung begleitete Abhandlung.

Er hat den Tantalit an nicht weniger als 7 Stellen in Finnland gefunden, nämlich bei Skogböle im Kirchspiel Kimito, bei Katiala im Kirchspiel Kuortane, bei Kiewiwourewehmais in der Nähe von Torro im Kirchspiel Tammala, bei Kärkässaari in demselben Kirchspiel, bei Kavitaskallio in demselben Kirchspiel, auf Björkskär, einer Insel in der Nähe von Ekenäs im Kirchspiel Pojo, und bei Koidasuo bei dem Dorfe Penickoja im Kirchspiel Somero. Mit Ausnahme des letzten Fundorts, wo der Tantalit in Quarz sitzt, kommt er an allen den anderen Orten in Gängen von Albitgranit vor, welche Smaragde führen.

Wolfram. Graf **Schaffgotsch** [***]) hat Wolframarten von mehreren Fundorten analysirt und dabei die Beobachtung gemacht, dass der Wolfram nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd, $\ddot{W}$, enthält, von dem wir auch durch **Wöhler**'s Versuche wissen, dass es sich mit Basen verbinden lässt. Ausser dass alle Analysen, wenn die Bestandtheile mit der Annahme zusammengerechnet wur-

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 445.

**) Daselbst L, p. 656.

***) Privatim mitgetheilt.

den, dass das Mineral wolframsaure Oxydule enthalte, einen Ueberschuss von ungefähr 4 Procent oder etwas mehr geben, hat er dies auch noch mehr direct gezeigt. Wird nämlich äusserst fein geriebener Wolfram in einem verkorkten Glasrohr mit Schwefelsäure zusammen stehen gelassen, so erhält man eine schöne blaue Auflösung von schwefelsaurem Wolframoxyd, die in der Luft ihre Farbe bald dadurch verliert, dass sich das Oxyd in Säure verwandelt.

Seine Analysen des Wolframs von verschiedenen Fundorten geben folgende Resultate:

	Zinnwald.	Chanteloupe.	Ehrenfriedersdorf.	Monte-Video.
Eisenoxydul .	9,49	17,80	19,16	19,23
Manganoxydul	14,57	6,20	4,25	4,97
Wolframoxyd	76,94	74,92		
	101,00	98,92.		

Formeln:

$$= 2\dot{Fe}\ddot{W} + 3\dot{Mn}\ddot{W}. - \dot{Mn}\ddot{W} + 3\dot{Fe}\ddot{W}. - \dot{Mn}\ddot{W} + 4\dot{Fe}\ddot{W}. - \dot{Mn}\ddot{W} + 4\dot{Fe}\ddot{W}.$$

Chromeisen.

Booth*) und Carey Lea haben ein Chromeisen von Mohabal auf Cuba untersucht. Es ist schwarz, gibt einen braunen Strich, zeigt octaëdrise Facetten und bestand aus:

Chromoxyd . . .	37,56
Eisenoxydul . . .	23,71
Thonerde . . .	21,86
Talkerde . . .	13,99
	97,12.

Der Verlust weist aus, dass ein Theil des Eisens als Oxyd darin vorhanden gewesen ist, was

*) Silliman's Journ. XXXVIII, p. 243.

auch die Berechnung der Sauerstoffverhältnisse darlegt. Dieses Mineral ist also ein Gemisch gewesen von Chromeisen, Spinell und Eisenoxydul die alle isomorph sind.

Bleigummi und phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat.

Damour*) hat das braune phosphorsaure Blei von Huelgoat untersucht, welches zugleich mit Bleigummi vorkommt, und darin variirende Quantitäten von Thonerdehydrat gefunden, wodurch er zu dem Schluss geführt wurde, dass das Bleigummi auch wohl den Bleigehalt als phosphorsaures Bleioxyd enthalten könne. Dieser Umstand veranlasste eine Analyse des Bleigummi's, die mit vieler Sorgfalt angestellt worden zu sein scheint, und welche gab:

		Sauerstoffgehalt	
Chlorblei . .	2,27		
Phosphorsäure	8,06	4,51	5
Bleioxyd . .	35,10	2,73	3
Kalk . . .	0,80		
Thonerde . . .	34,32	16,08	6
Eisenoxyd . .	0,20		
Wasser . .	18,70	16,62	6
Schwefelsäure	0,30		

Hieraus kann, mit Vernachlässigung des Chlorbleis, die Formel $Pb^3 \ddot{\ddot{P}} + 6 \dddot{Al} \dot{H}^3$ erhalten werden.

Auch ich habe dieses Mineral schon vor 22 Jahren analysirt. Die Methode, Phosphorsäure vor dem Löthrohre zu entdecken, war damals noch unbekannt, nichts liess den Gehalt an dieser Säure ahnen, und in Folge der analytischen Methode blieb daher die Phosphorsäure sowohl in dem Bleioxyd als auch in der Thonerde verborgen.

Das krystallisirte phosphorsaure Bleioxyd von

*) Ann. des Mines, XVII, p. 191.

diesem Fundort besteht aus entsprechenden Verbindungen, aber in anderen Verhältnissen. Gewisse Theile davon schmelzen vor dem Löthrohre, andere dagegen nicht. Seine Analysen gaben:

	unschmelzbares	schmelzbares
Chlorblei . .	8,24	9,18
Phosphorsäure	12,05	15,18
Bleioxyd . .	62,15	70,85
Thonerde . .	11,05	2,88
Wasser . .	6,18	1,24
Schwefelsäure	0,25	0,40
	99,92	99,73.

Man kann daraus die Formeln $\dot{P}b^5\ddot{\dot{P}} + \ddot{A}l\dot{H}^3$ und $4\dot{P}b^5\ddot{\dot{P}} + \ddot{A}l\dot{H}^3$ bilden, aber wahrscheinlich ist das phosphorsaure Bleioxyd vermischt mit einer Thonerdehydrat-Verbindung in variirenden Verhältnissen.

Edvardsit und Monazit.

G. Rose *) hat die Krystallform des Edvardsit's aus Connecticut (Jahresb. 1839, S. 235) und die des Monazit's vom Ilmengebirge (Jahresb. 1841, S. 245) beschrieben und abgebildet. Er zeigt, dass diese Mineralien aller Wahrscheinlichkeit nach wenn nicht völlig identisch, doch wenigstens nur zufällige Varietäten ein und derselben Mineralspecies sind, deren hauptsächlichster Bestandtheil basisches phosphorsaures Cer- und Lanthanoxyd ist.

Phosphorsaures Eisenoxydul von Kertsch.

Segeth **) hat zwei Arten des phosphorsauren Eisens von Kertsch in der Krimm untersucht,

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 223.

**) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 256.

von denen die eine nierenförmige Massen bildet, die im Innern concentrisch strahlig krystallisirt sind. Sie ist glänzend, von dunkelblauer Farbe, in feinen Krystallen mit hell schmutzig grüner Farbe durchscheinend. Strich und Pulver beinahe weiss. Specif. Gewicht = 2,58. Decrepitirt beim Erhitzen und gibt Wasser. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Phosphorsäure . .	25,14
Eisenoxydul . . .	49,50
Wasser	25,36,

berechnet zu $\dot{F}e^4\dddot{\ddot{P}} + 8\dot{H}$. Die Phosphorsäure ist aus dem Verluste bestimmt. Wie das Eisenoxyd von der Phosphorsäure geschieden wurde, ist nicht angeführt. Die Analyse ist daher nicht als völlig zuverlässig zu betrachten. Wir haben bereits ein phosphorsaures Eisen mit dem halben Wassergehalt.

Ein blaues pulverförmiges, phosphorsaures Eisen von demselben Orte gab 52,32 Proc. Eisenoxyd und 26,62 Proc. Wasser; die Phosphorsäure wurde nicht bestimmt. Daraus berechnet er die Formel $\dot{F}e^4\dddot{\ddot{P}} + \dddot{F}e^2\dddot{\ddot{P}} + 28\dot{H}$. Fluor und Chlor scheinen nicht aufgesucht worden zu sein.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Kühn *) hat das phosphorsaure Kupferoxyd von Hirschberg an der Saale im preussischen Voigtlande analysirt. Es bildet concentrisch-strahlige Nieren und hat eine dem Malachit ähnliche Farbe. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 218.

		Sauerstoff-Relationen
Phosphorsäure	19,21	5
Kupferoxyd .	71,73	6⅖
Wasser . .	7,40	3
	98,34.	

Chlor und Fluor scheinen nicht vorhanden zu sein, wenigstens wird angeführt, dass kein anderer elektronegativer Bestandtheil, als Phosphorsäure, darin gefunden werden konnte.

Kühn berechnet die Analyse zu $\dot{C}u^5\dddot{\overline{P}} + 3\dot{C}u\dot{H}$. Das Mineral kommt in Brauneisenstein vor, der kein Kupfer enthält.

Jodnatrium.

Hayes*) gibt an, dass er in dem natürlichen salpetersauren Natron, aus der Provinz Tarapuca, Körner von Jodnatrium oder Jodkalium gefunden habe.

Rothes Steinsalz.

Marcel de Serres**) und Joly haben rothes Steinsalz von Cardona und mehreren Orten mikroscopisch untersucht und gefunden, dass die rothe Farbe von eingeschlossenen rothen Infusorien, besonders von Monaden und Bacillarien, herrührt. Wird das Salz erhitzt, so riecht es brenzlich und schwärzt sich. Diese Thier-Ueberreste finden sich auch in dem unter dem Salze liegenden Lager von Mergel und Thon.

Nosean, Haüyn und Lasurstein.

Varrentrapp***) hat den Nosean, Haüyn, Lasurstein und auch den künstlichen Ultramarin analysirt. Diese Analysen haben folgende Resultate gegeben:

*) Sillimans Journ. XXXVIII, p. 410.

**) Comptes Rendus. X, p. 322 und 477.

***) Poggend. Annal. XLIX, p. 515.

	Nosean von Laacher.See	Haüyn von Nieder-Mendig	Lasurstein	Künstlicher Ultramarin
Natron . . .	17,837	9,118	9,09	21,476
Kali . . .	—	—	—	1,752
Kalk . . .	1,115	12,552	3,52	0,021
Thonerde . .	32,566	27,415	31,76	23,304
Kieselsäure .	35,993	35,012	45,50	45,604
Schwefelsäure	9,170	12,602	5,89	3,830
Schwefel . .	—	0,239	0,95	1,685
Eisen . . .	0,041	0,172	0,86	1,063
Chlor . . .	0,653	0,581	0,42	Spur
Wasser . .	1,847	0,619	0,12	—
	99,222	98,340	98,11	98,735.

Varrentrapp sucht zu zeigen, dass wenn Schwefelsäure und Kieselsäure, als sich einander ersetzend, zusammengelegt werden, diese Analysen ziemlich die Formel $\dot{R}^3\dddot{R}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{R}$ geben. Diese Formel hat jedoch die grosse Unwahrscheinlichkeit, dass sie eine Verbindung von $\dot{Na}^3\dddot{S}^2$ aufnimmt, die wahrscheinlich nicht existirt, so dass diese Gruppirung schwerlich als wahrscheinlich angenommen werden kann. Halten wir uns an das Beispiel vom Sodalith, welcher $Na\bar{Cl} + \dot{Na}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$ ist, und an das vom Cancrinit, den wir als $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Na}^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$ kennen gelernt haben, so haben wir hier eine bestimmte Art von Verbindungen, in welchen sich kieselsaures Thonerde-Natron nach basischen Sättigungsgraden mit einem Salz von einem anderen elektronegativen Körper, nämlich mit einem Chlorür oder einem Carbonat, verbunden hat. Der Leucophan, S. 168, ist ein ähnliches Beispiel von der Verbindung eines Doppelsilicats mit einem Fluorür. Die oben angeführ-

ten Analysen legen dar, dass dieses auch mit einem schwefelsauren Salz stattfinden kann. Wenn nun solche Verbindungen in mehreren Verhältnissen stattfinden können, so können sie auch in zufälligen relativen Quantitäten mit einander vermischt vorkommen, und dadurch die Ungleichheiten in den Resultaten der Analysen erklärt werden. Es ist klar, dass man aus diesen nicht eher eine Formel ableiten kann, als bis man zufällig eine oder zwei unvermischte Verbindungen getroffen hat, die eine wahrscheinliche Formel geben. Ausserdem ist es klar, dass die hier analysirten Mineralien auch kleine Quantitäten von dem blauen Sodalith enthalten haben. Ich habe versucht, aus diesem Gesichtspunkte die angeführte Analyse des Noseans zu berechnen, wie folgt:

		Sauerstoffgehalt.		
Chlornatrium . . .	1,082	0,147	1,976	2
Schwefelsaures Natron	16,322	1,829		
Natron	10,106	2,585	2,895	3
Kalk	1,115	0,310		
Thonerde	32,556		15,200	15
Kieselsäure . . .	35,993		18,700	18

Danach kann nothdürftig die Formel

$$2\left.\begin{matrix}\mathrm{Na\,Cl}\\ \dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}\end{matrix}\right\} + \dot{\mathrm{Na}}^3\dddot{\mathrm{Si}} + 5\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}}$$

aufgestellt werden.

Der Haüyn von Nieder-Mendig kann

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Na\,Cl}\\ 2\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}\\ \dot{\mathrm{Ca}}\,\dddot{\mathrm{S}}\end{matrix}\right\} + \dot{\mathrm{Ca}}^3\dddot{\mathrm{Si}}^2 + 4\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}}$$

geben. Die blaue Farbe, wahrscheinlich eine Schwefelverbindung, möchte wohl als eine zufällige Einmischung zu betrachten sein, gleichwie das Manganoxyd in dem Amethyst oder das Chromoxyd in dem Smaragd.

Herrerit.

Del Rio*) hat neue Nachrichten über den Herrerit (Jahresb. 1838, S. 202) mitgetheilt. Er kommt bei Albaradon in Mexico im Uebergangskalk in Gängen vor, begleitet von Bleioxyd (?), molybdänsaurem Bleioxyd, Chlorsilber, Jodsilber und gediegenem Silber. Ist krystallinisch, und bildet theils warzenförmige Massen mit rhomboëdrischen Durchgängen, theils sternförmig zusammensitzende Nadeln. Die Farbe ist grün, hat Perlmutterglanz, gibt ein graugelbes Pulver. Specif. Gewicht der ertsen Form = 4,3 und der letzten = 3. Besteht nach **Herrera's** Analyse aus:

Kohlensäure . .	31,86
Nickeloxyd . . .	12,34
Telluroxyd . . .	52,16.

Die Analyse kann nicht richtig sein.

Mineralien organischen Ursprungs. Anthracit.

Jacquelin**) hat verschiedene Anthracite mit folgenden Resultaten analysirt:

	1 Von Coalbrook in Carmarthenshire.	2 Von Sablé Sarthe.	3 Von Vizille Isère.	4 Von Isère.
Kohlenstoff .	90,58	87,22	94,09	94,00
Wasserstoff .	3,60	2,49	1,85	1,49
Stickstoff . .	0,29	2,31	2,85	0,58
Sauerstoff . .	3,81	1,08	—	—
Asche . . .	1,72	6,90	1,90	4,00

Nr. 1 gab bei der trocknen Destillation 89,9 Kohle und ein brennbares Gas, bestehend aus 88 Proc. reinem Wasserstoffgas und 12 Proc. ölbildendem Gas. Sowohl die Absorption mittelst Kaliums (S. 156), als auch die Verbrennungsprobe mit Sauerstoffgas gaben einerlei Resultat.

*) Annal. des Mines, XVII, p. 548.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 200.

Nr. 2 gab 82,43 Kohle und ein Gasgemisch von 90 Th. Wasserstoffgas und 10 Th. Kohlenwasserstoffgas.

Nr. 3 lieferte 86,43 Kohle und ein Gasgemisch von 99 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Kohlenwasserstoffgas.

Nr. 4 gab 89,33 Kohle und ein Gasgemisch von 94 Th. Wasserstoffgas und 6 Th. Kohlenwasserstoffgas.

Schafhäutl*) hat den Anthracit von Pembrokeshire analysirt, welcher bestand aus 94,1 Kohlenstoff, 2,39 Wasserstoff, 0,874 Stickstoff, 1,336 Sauerstoff und 1,30 Asche. In einer Probe von einer anderen Kohle wurden 92,42 Kohlenstoff und 3,37 Wasserstoff, so wie eine Spur Schwefel gefunden.

Steinkohle.

Lampadius**) hat über die Steinkohle von Gittersee im Plauenschen Grund eine ausführliche Untersuchung angestellt, sowohl in chemischer als auch in technischer Hinsicht. Sie lieferte bei der trocknen Destillation 70½ bis 76½ Proc. Kohle und 31 bis 28½ Proc. Steinkohlentheer, ausserdem brennbare Gase, essigsaures Ammoniak, Wasser und Asche. Die weniger kohlenhaltige enthielt 7,2 Proc. und die kohlenreichere nur 1,5 Proc. Steinkohlenharz. Die erste gab beim Verkohlen Coaks, die letzte dagegen nicht.

Bituminöses Holz und Braunkohle.

Reinsch***) hat über das bituminöse Holz und die Braunkohle Untersuchungen angestellt, auf welche ich verweisen muss, da keine bestimmte

*) L. and. E. Phil. Mag. XVII, p. 215.

**) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 14.

***) Daselbst, XIX, p. 478.

Resultate daraus gezogen werden können. Er gibt an, in der Asche 25,4 Proc. unterschwefligsaure Kalkerde und 1,9 Proc. unterschwefligsaures Kali gefunden zu haben. Man kann fragen: Wie war diese Asche gebrannt?

Naphta. Pelletier und Walter haben die Naphta von Amiano untersucht, aber diese Untersuchung gehört mehr in die reine Chemie und soll in dieser bei den Producten der freiwilligen Zerstörung von Pflanzenstoffen angeführt werden.

Bitumen. Boussingault*) hat einige Sorten von Bitumen analysirt. Das flüchtige Oel, welches bei der Destillation des dicken, zähen Bitumens von Bechelbronn erhalten wird, bestand aus 88,2 Kohlenstoff und 12,5 Wasserstoff. Bitume vierge, welches an demselben Orte auf einer Wiese hervorkommt, bestand aus 88,3 Kohlenstoff, 11,1 Wasserstoff und 1,1 Stickstoff, berechnet nach C = 75,0.

Das Bergöl von Hutten im Niederrhein-Kreise besteht aus 88,70 Kohlenstoff, 12,60 Wasserstoff und 0,40 Stickstoff.

Der Asphalt von Coxitambo besteht aus 88,70 Kohlenstoff, 9,68 Wasserstoff und 1,68 Sauerstoff und Stickstoff. Dieses Resultat ist sehr verschieden von dem im Jahresbericht 1838, S. 315, mitgetheilten.

Pigotit. Johnston**) hat unter dem Namen Pigotit einen organischen Ueberrest beschrieben, der auf

*) Annal. de Chem. et de Phys. LXXIII, p. 442.
**) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 382.

der Innenseite von Höhlungen im Granitgebirge auf der Westküste von Cornwall einen Ueberzug bildet. Er ist eine braune Masse, die ein gelbes Pulver gibt, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, brennt schwierig, wird bei der trocknen Destillation zerstört mit Zurücklassung von Kohle, nach deren Verbrennung eine Asche zurückbleibt, die hauptsächlich Thonerde ist, verbunden in dem Pigotit mit einer Säure organischen Ursprungs, die mit Kali ausgezogen werden kann. Diese Säure nennt er *Mudescous* Acid (von *μυδησις*, Vermoderung). Sie ist dunkelbraun, leichtlöslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich, und besteht aus $C^{12}H^{10}O^{8}$. Die Verbindung soll bestehen aus $4\ddot{A}l + C^{12}H^{10}O^{8} + 27\dot{H}$, aber getrocknet bei $+ 150^{0}$ hält sie nur 8 Atome zurück (?). Mit Silberoxyd gab sie ein Salz $= \dot{A}g^{3}C^{12}H^{10}O^{8}$.

Wird diese Säure mit Salpetersäure behandelt, so nimmt sie noch 2 Atome Sauerstoff auf und wird zu $C^{12}H^{10}O^{10}$; dann nennt er sie *Mudesic Acid*. Sie ist braungelb, zerfliesst und sättigt 2 Atome Basis. Wird diese Säure oder die Salze derselben mit Chlor behandelt, so wird sie allmälig farblos und gelatinös, und scheint dann in $C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{10}$ verwandelt worden zu sein, welche Verbindung jedoch nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte.

Diesem kurzen Journal-Artikel, woraus dieser Bericht entnommen worden ist, wird wahrscheinlich eine ausführlichere Abhandlung folgen, wo ich dann Gelegenheit haben werde, darauf wieder zurück zu kommen.

Bergtalg und Torfharze.

Steenstrup hat in den Torfmooren bei Holtegaard in Dänemark eine Art von krystallisirtem Harz oder Bergtalg gefunden, die Forchhammer*) zum Gegenstande genauer Untersuchungen gemacht hat. Diese Substanz sitzt in den Höhlungen der in den Torf gefallenen Fichtenstämme, zwischen Rinde und Holz, mit einem Wort, überall da, wo in dem hineingefallenen Holze das Harz sich ansammeln konnte. Dasselbe scheint also ein Product der Veränderung des Holzes zu sein. Dieses Harz besteht aus zweien, von welchen das eine selbst in kochendem Alkohol sehr schwerlöslich ist, während das andere sich darin leicht auflöst, so dass sie dadurch leicht geschieden werden können. Das schwerlösliche hat er *Tekoretin* und das leichtlösliche *Phylloretin* genannt.

Tekoretin.

Das *Tekoretin* besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus seiner Lösung in Aether in farblosen, hemiprismatischen Krystallen, schmilzt bei + 45°, kocht bei + 365°, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether. Alkohol von 88 Proc. löst 0,23 von einem Procent davon bei + 5° auf. Besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff = $C^{20}H^{36}$. Wenn Terpenthinöl = $C^{20}H^{32}$ ist, so kann es aus diesem durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff entstanden sein.

Phylloretin.

Das *Phylloretin* setzt sich aus der Alkohollösung bei der freiwilligen Verdunstung ab, in farblosen, glimmerartigen Krystallschuppen. Schmilzt zwischen + 86° und 87°, kocht bei + 365°. Be-

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 459.

steht aus 90,22 Kohlenstoff und 9,22 Wasserstoff $=C^{40}H^{50}$. Kann dadurch entstanden sein, dass 2 Atome Terpenthinöl 14 Atome Wasserstoff verloren haben.

Werden diese beiden indifferenten Harze mit Chlor behandelt, so wird darin Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt, die neuen Verbindungen sind aber noch nicht genügend untersucht worden.

Xyloretin.

Wird das aus der Torfgrube genommene Holz mit Alkohol extrahirt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene Extract mit Aether behandelt, so zieht der Aether einen Theil davon aus und wird braun. Aus dieser Aetherlösung setzen sich allmälig Krystalle ab, die durch Umkrystallisirung gereinigt und farblos erhalten werden können. Diese Krystalle sind ein anderes Harz, welches Forchhammer *Xyloretin* nennt. Sie gehören dem prismatischen System an, schmelzen bei + 165°, lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Wurden zusammengesetzt gefunden aus 78,57 Kohlenstoff, 10,81 Wasserstoff und 10,62 Sauerstoff $=C^{40}H^{68}O^{4}$. Verbinden sich mit Salzbasen und nehmen auf jedes Atom ein Atom Basis auf. Von der Silvinsäure unterscheidet sich das Xyloretin durch 4 Atome Wasserstoff, die es mehr enthält. Inzwischen bemerkt Forchhammer, dass das geschmolzene Harz mit Kalium Wasserstoffgas entwickelt und Xyloretin-Kali bildet, so wie auch, dass die bei + 100° getrocknete Silberoxyd-Verbindung in höherer Temperatur Wasser ausgiebt, ehe es beginnt zersetzt zu werden. Daraus scheint zu folgen, dass es was-

serhaltig ist und dass seine richtige Zusammensetzung = $C^{40}H^{66}O^{5} + \dot{H}$ ist.

Boloretin.

Der in Aether unlösliche Theil des Alkohol-Extracts aus dem Fichtenholze setzt, in 90 procentigem Alkohol wieder aufgelöst, und die Lösung so mit Aether vermischt, dass dadurch nichts niedergeschlagen wird, beim Vermischen mit Ammoniak eine braune Masse ab, die ein torfhuminsaures Ammoniak ist, worin er die Torfhuminsäure aus $C^{50}H^{50}O^{30}$ bestehend fand.

Die Lösung in Alkohol und Aether enthält dann ein Harz, welches beim Verdunsten des Aethers pulverförmig niederfällt, und welches durch wiederholte Auflösung in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten wieder abscheidet, farblos erhalten werden kann. Dieses Harz hat er *Boloretin* genannt, und glaubt von dem in Aether unlöslichen braunen Harz, dass es huminsaures Boloretin gewesen sei.

Dieses Harz ist jedoch nicht bloss ein fossiles, sondern Forchhammer hat gefunden, dass es aus den frischen Nadeln und jungen Trieben der Fichten ausgezogen werden kann, so dass es sich also in den fossilen unverändert erhalten hat.

Auf Jütland finden sich Torfarten, die daselbst Lyseklyn genannt werden, weil sie mit klarer Flamme brennen und den Bewohnern zur Erleuchtung in den Winterabenden dienen. Diese Torfart ist besonders reich an, mit dem Mikroscop erkennbaren Ueberresten von Fichtennadeln, und gibt bei der Behandlung mit kochendem Alkohol dieses Harz in grosser Menge. Forchhammer gibt an, dass er es auch aus dem Retinasphalt

aus der Wetterau und von Bovey ausgezogen habe, und dass es im Bernstein enthalten sei.

Es ist ein farbloser, pulverförmiger Körper, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in Aether, indifferent, wenn man die eben erwähnte Verbindung mit Huminsäure ausnimmt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	81,59	40	81,12
Wasserstoff . . .	11,01	66	10,92
Sauerstoff	7,40	3	7,96

$= C^{40}H^{66}O^{3}$, was die Zusammensetzung ist, welche dem wasserfreien Xyloretin angehören würde, aber Forchhammer hält es für wahrscheinlich, dass das Boloretin 1 Atom Wassr enthält und aus $\dot{H} + C^{40}H^{64}O^{2}$ besteht, in welchem Fall es sich jedoch nicht indifferent verhalten dürfte, sondern Neigung haben müsste, das Wasser gegen andere Oxyde zu vertauschen. Im anderen Fall würde es isomerisch sein mit Betulin (Jahresb. 1840, S. 491).

Badeschlamm von Gleissen.

J. F. Simon*) hat den Badeschlamm von Gleissen in der Mark Brandenburg untersucht. Er ruht auf einem Braunkohlenlager und wurde aus folgenden, mittelst Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren geschiedenen Bestandtheilen zusammengesetzt gefunden. 1000 Theile Schlamm enthalten in dem Zustande, in welchem derselbe zum Baden eingesammelt wird:

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 380.

Huminsäure, Quellsäure und Quellsatzsäure	255,70
Bergtalg	21,30
Harz	17,75
Basen aus quellsauren und quellsatzsauren Salzen von Eisenoxyd, Kalkerde, Talkerde und Thonerde	0,43
Kieselsäure	7,04
Eisenoxyd	23,31
Thonerde	6,01
Schwefelsaure Kalkerde	5,10
Chlorcalcium	0,64
Phosphorsaure Kalkerde	1,09
Schwefelsaure Talkerde	0,34
Talkerde	0,50
Kochsalz	0,84
Schwefelsaures Kali	1,32
Manganoxyd	0,05
Schwefeleisen	1,77
Wasser	645,00
	1000,00

Ausserdem hat er einige Veranlassung zu vermuthen, dass auch eine kleine Quantität Bernsteinsäure darin enthalten sei. Der Bergtalg, welcher daraus mit Aether ausgezogen wird, hat darin einige Aehnlichkeit mit dem Boloretin, dass er sich aus einer Lösung in kochendem Alkohol beim Erkalten abscheidet.

Gas in Steinkohlenlagern.

Bischof*) hat eine ausführliche Untersuchung über das Gas angestellt, welches an zwei Orten in der Gegend von Saarbrück, nämlich in der Wellesweilergrube und im Gerhardsstollen, aus Steinkohlenlagern ausgeblasen wird. Ausserdem

*) Ed. Phil. Journ. XXIX, p. 332, XXX, p. 127.

hat er das Gas untersucht, welches dem Wasser eines artesischen Brunnens in der Nähe von Lieckwege im Schaumburgischen folgt. Diese Gase enthielten:

	Wellesw.	Gerhardsst.	Artes. Br.
Kohlenwasserstoffg., CH^4,	91,36	83,08	79,10
Oelbildendes Gas CH^2 .	6,32	1,98	16,11
Stickgas	2,32	14,94	4,79.

Diese analytischen Versuche sind auf mehrfache Weise angestellt und sehr variirt worden, wobei sich alle die Schwierigkeiten zeigten, denen Untersuchungen dieser Art unterworfen sind. Die allgemeinen Resultate, welche Bischof daraus zieht, sind folgende:

1. Diese Gase bestehen hauptsächlich aus CH^4, vermischt mit kleinen und variirenden Quantitäten von CH^2, Kohlensäuregas und Stickgas. Das Kohlensäuregas ist in den Resultaten dieser Analysen nicht mit aufgenommen worden, weil es durch Aufsammelung des Gases über Wasser unsicher wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Gase ein Zersetzungsproduct der Steinkohlen selbst sind.

2. Sauerstoffgas ist nicht darin enthalten. Der Stickstoffgehalt darin kann also nicht von atmosphärischer Luft herrühren, sondern er dürfte ebenfalls ein Zersetzungsproduct der Steinkohlen sein.

3. Diese Gase enthalten nichts, was von concentrirter Schwefelsäure daraus absorbirt wird. Dessen ungeachtet scheinen sie doch eine Spur von einer flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindung zu enthalten, welche ihnen einen brenzlichen Geruch ertheilt, wenn sie durch ein glühendes Rohr geleitet werden.

4. Kalium kann zur Entdeckung von Kohlenoxyd in einem Gemisch von brennbaren Gasen nicht angewendet werden. Bei Bischof's Versuchen veranlasste das Schmelzen von reinem Kalium in dem trocknen Gase eine Ausdehnung von ein Paar Procenten.

5. Die einzigen Auswege, welche wir zur Analyse solcher Gasgemische besitzen, sind 1) die Anwendung von Chlor, 2) die Bestimmung des specif. Gewichts des Gases, 3) die Verpuffung des Gases mit Sauerstoffgas, und 4) das Durchleiten des Gases durch glühendes Kupferoxyd.

6. Kohlenwasserstoff, CH^4, kann nicht vollständig zersetzt werden, weder durch fortgesetzte elektrische Schläge, noch durch Glühen in einem Rohr. Bei der letzteren Behandlung bilden sich Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die dann von Schwefelsäure aufgenommen werden und diese braun färben, so wie auch von Alkohol, der sich dadurch gelb färbt. Beim Durchschlagen einer grossen Anzahl elektrischer Funken wird etwas gebildet, was nach Terpenthinöl riecht. Die Kohle, welche abgesetzt wird, hat die Natur des Graphits.

7. CH^4 detonirt, mit seinem doppelten Volum Chlor vermischt, im Sonnenschein schwach, setzt Kohle ab und bildet Salzsäure. Im starken Tageslichte condensiren sie sich einander, ohne Kohle abzusetzen.

8. Diese Gase erfordern ungleiche Quantitäten atmosphärischer Luft, bevor sie sich damit vermischt entzünden, was auf der ungleichen Quantität von Kohlensäuregas und Stickgas beruht, die darin enthalten ist. Eine je grössere Quantität Luft sie bedürfen, um in den Gruben entzündet

zu werden, desto zerstörender wird die dadurch erfolgende Explosion.

Eine Untersuchung des Steinkohlengases aus englischen Gruben ist von Turner angestellt worden *). Das von ihm untersuchte Gas enthielt Sauerstoffgas, welches durch Stickoxydgas condensirt werden konnte. Aber er hatte das Gas nicht selbst aufgesammelt, man kann sich also nicht versichert halten, dass nicht bei der Einsammlung ein Gehalt von atmosphärischer Luft eingemischt worden sei. Dass dieses Gas kein ölbildendes Gas enthielt, zeigte sich daraus, dass es sich durch Chlorgas im Dunkeln nicht im Mindedesten condensirte, und dadurch, dass es, mit Sauerstoffgas gemischt, durch Platinschwamm im Volum nicht vermindert wurde, auch nach dem Erhitzen, wo jedoch CH^4 eine langsame Oxydirung sowohl des ölbildenden Gases als auch des Kohlenoxydgases nicht verhindert. Die Resultate sind folgende:

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XIV, p. 1.

Namen der Gruben, in welchen das Gas gesammelt worden war.	Specif. Gewicht Gefunden	Specif. Gewicht Berechnet	CH^4	Atm. Luft	Stickgas.
Bensham Coal Seam, Walsend Colliery	0,6024	0,5991	91,0	9,0	
Yard Coal Seam, Burraton Colliery	0,6000	0,5903	93,0	7,0	
High Main Seam, Killingworth Colliery	0,6196	0,6236	85,0	8,0	7,0
Low Main Seam, Killingworth Colliery	0,8226	0,8325	37,0	46,5	16,5
Stutton Seam Waste, Pensher Colliery, 125 Lachter . . .	0,9660	0,9662	7,0	82,0	11,0
Adelaid Pitt, Hutton Seam, Pittington Colliery, 45 Lachter	0,8660	0,8755	28,0	67,5	4,5
Eppleton Jane Pitt, Hutton Seam, Hetton Colliery, 175 Lachter	0,3470	0,7677	50,0	6,0	44,0
Blossom Pit, Main Coal Seam, Hetton Colliery, 100 Lachter	0,7800	0,7724	50,0	23,0	27,0
Bensham Coal Seam, Jarrow Colliery	0,6381	0,6410	81,5	18,5	
Jarrow Colliery Seam, 11 Lachter unter d. vorigen . . .	0,6209	0,6079	89,0	11,0	
Bensham Seam, Willington Colliery, 145 Lachter . . .	0,7278	0,7175	68,0	27,0	C̈ 3,3

Meteorsteine.

Rummler*) hat angegeben, dass der Olivin im Meteoreisen von Atacama so wie auch der im Pallas'schen Eisen arsenige Säure enthalte, die aber nicht in den terrestrischen Olivinen vorkomme. Er schmolz ihn mit Salpeter in einem Platinlöffel im Oxydationsfeuer vor dem Löthrohre, zog das Salz mit Wasser aus, sättigte die Lösung mit Weinsäure bis sie schwach sauer reagirte, setzte Alkohol hinzu, goss sie von dem gefällten weinsauren Kali ab und legte einen Krystall von salpetersaurem Silberoxyd in dieselbe. Es entstand dann ein gelber, nach einer Weile zimmetbraun werdender Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd. Schon beim blossen Erhitzen für sich im Glaskölbchen gab der Olivin aus dem Atacama-Eisen ein weisses Sublimat, welches sich, nach Rummler's Angabe, wie arsenige Säure verhielt. In Betreff des Olivins aus dem Pallas'schen Eisen, so ist es nicht möglich, bei der Behandlung desselben auf Kohle mit Soda die geringste Spur von Arsenikgeruch zu entdecken, was vielleicht von allen die empfindlichste Reaction auf Arsenik ist.

Troost**) hat ein Meteoreisen von Tennesee analysirt. Es besteht hauptsächlich aus einem Nickeleisen, welches durch Auflösung in Salzsäure, Oxydirung mit Salpetersäure und Vermischung mit Ammoniak im Ueberschuss analysirt wurde. Es bestand aus 87,0 Eisen, 12,0 Nickel und 0,5 Kohle. Dieser ungewöhnlich grosse

---

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 591.
**) Silliman's Journ. XXXVIII, p. 250.

Nickelgehalt ist in der That noch grösser gewesen, weil auf diese Weise Nickeloxyd mit dem Eisenoxyd verbunden zurückbleibt. Es enthielt ausserdem viele Graphitblättchen, die abgeschieden werden konnten und aus 96,5 Kohle und 3,0 Eisen bestanden. Auch Magnetkies war darin, und das Ganze auswendig mit einem Ueberzug von Ocher bedeckt.

Pflanzenchemie.

Organische Analysen.

Persoz *) hat eine ausführliche Beschreibung und Zeichnung des Apparats mitgetheilt, welcher von ihm zur Ausführung organischer Analysen nach dem im Jahresb. 1839 S. 261 erwähnten Princip, zufolge dessen die organischen Stoffe durch schwefelsaures Quecksilberoxyd zersetzt werden, angewendet wird. Diese Methode ist in gewöhnlichen Fällen gewiss nicht der allgemein gebräuchlichen vorzuziehen; aber es können Fälle vorkommen, wo ein Resultat, welches sich bei der letzteren Methode zweideutig zeigt, durch die neue Methode klarer werden kann, besonders in Betreff des Wasserstoffgehalts. Ich mache daher auf diese Beschreibung aufmerksam.

Agricultur-chemie.

Liebig hat im Laufe dieses Jahrs unter dem Titel: *Die organische Chemie, in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*, eine Arbeit herausgegeben, auf welche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker zu lenken wünsche. Der Titel bezeichnet den Inhalt, und er ist mit allem dem Geiste ausgeführt, den man mit Recht von

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV, 249.

einem so ausgezeichneten Verfasser zu erwarten hat. Die Arbeit behandelt Fragen von der grössten Wichtigkeit für den Ackerbau, und ich halte es für ein grosses Verdienst, sie in Erwägung gebracht zu haben, wenn auch die Art, wie sie der Verfasser zu beantworten sucht, ein grösseres Ansehen von völliger Zuverlässigkeit erhalten hat, als es nach den gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse möglich ist, und es auch nicht immer mit dem übereinstimmt, was ich für am wahrscheinlichsten halten würde. So z. B. geht Liebig von Decandolle's und Macaire-Prinsep's Ideen von Excrementen aus, welche die Pflanzen in der Erde absetzen, die für sie selbst schädlich oder unnütz, aber für andere Pflanzen, welche nach ihnen auf demselben Felde angebaut werden, anwendbar seien. (Jahresb. 1835, S. 209). Aber diese Ideen sind später von einem eben so ausgezeichneten Chemiker als Pflanzenphysiologen, von Braconnot, durch Versuche geprüft worden, welcher in der Erde keine solche Ueberreste entdecken konnte und welcher gezeigt hat, dass bei Macaire's Versuchen das Wasser, in welchem die Pflanzen getrieben wurden, ganz anders gewirkt hat, als wenn die Wurzeln in angemessen feuchter Erde stehen. (Jahresb. 1841, S. 282). Ein solcher, durch den Erfolg von prüfenden Untersuchungen bestrittener Satz kann nicht als richtig angenommen und darf gewiss nicht eher als entschieden dargestellt werden, als bis die Einwürfe widerlegt sind; sie können vielleicht so gegründet sein, dass der Satz als unzuverlässig aufgegeben werden muss. Liebig betrachtet ferner die vermodernden organischen

Ueberreste in der Erde nicht als unmittelbare Nahrungsstoffe für die Pflanzen; die Nahrungsstoffe für diese bestehen nach ihm aus Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, welche von ihnen durch die über der Erde befindlichen Theile aus der Luft aufgenommen und durch die Wurzeln in der Erde aufgesogen werden, in dem Maase, wie sie durch die fortschreitende Verwesung der organischen Stoffe (des Düngers und der Dammerde) gebildet werden. Bis jetzt fehlen alle Versuche, die beweisen können, dass dem so sei, und wenn es auch am Ende als richtig befunden würde, so wäre es jetzt noch zu früh, dasselbe für bewiesen anzunehmen. Dagegen haben wir unzählige Versuche, die zeigen, dass die Wurzeln der Pflanzen aus der Erde die verdünnten Lösungen aufnehmen, welche darin enthalten sind. Es ist so sehr natürlich sich vorzustellen, dass die Pflanzen aufgelöste organische Stoffe aus der Erde aufnehmen, deren Bestandtheile sie in ihren Organen umsetzen, ganz so wie es im Thierreiche vorgeht. Aber ungeachtet dieser Gründe zu manchen Zweifeln an der völligen Richtigkeit in der Erledigung verschiedener Fragen in dieser Arbeit, wird sicherlich kein Leser sie aus der Hand legen, ohne daraus Aufklärung seiner Begriffe über viele für den Ackerbau wichtige Fragen, an welche er vielleicht vorher niemals gedacht hatte, geschöpft zu haben.

Boussingault *) arbeitet auf demselben Felde; ich habe Gelegenheit gehabt, in mehreren auf einander folgenden Jahresberichten seine Ver-

*) L'Institut, 1840, p. 205.

suche mitzutheilen; aber er geht den schwierigen und mühsamen Weg, jede Frage durch einen oder durch mehrere Versuche beantworten zu lassen. Er gibt seine Antworten nicht so rasch, aber sie werden meistens zuverlässig. Er hat nun Versuche mitgetheilt über die Quantität von Düngungsmittel, welche nach der Einbringung einer Ernte von verschiedenen Ackerfrüchten zurückbleibt und untergepflügt wird. So hat er ausgemittelt, dass der, auf einem Hectar zurückbleibende Stoppel mit Wurzeln, in völlig ausgetrocknetem Zustande, von Waitzen 1036 Kilogrammen (1 Kilogr. ungefähr = 2 Pfund), von Klee 1547 Kilogr. und von Hafer nur 650 Kilogr. wiegt, durch deren Unterpflügung der Erde folgende Quantitäten der Elemente für eine neue Vegetation wiedergegeben werden:

	Von Waitzen.	Von Klee.	Von Hafer
Kohlenstoff . .	501,4 Kilogr.	671,4	325,7
Wasserstoff . .	55,0	82,0	35,1
Stickstoff . .	4,2	27,9	2,6
Sauerstoff . .	402,8	570,8	253,5
Salze (Asche) . .	72,6	194,9	33,1.

Der untergepflügte Kleestoppel und dessen Wurzeln gibt also ungefähr so viel wie eine halbe Düngung mit thierischen Abfällen. Der von Waitzen düngt weniger, und der von Hafer ist ungefähr halb so kräftig wie der von Waitzen.

Wirkung des Kohlenpulvers auf Ackererde.

Lucas*), indem er in dem Treibhause des botanischen Gartens zu München gesiebtes Kohlenpulver von Fichten und Tannen vermischt mit

*) Buchn. Repert. Z. R. XIX, 38 und 47.

Erde in dem Treibbeeten anwandte, fand, dass dasselbe auf eine ganz ausgezeichnete Weise auf das Gedeihen der eingepflanzten tropischen Gewächse wirkte. Das Grüne wurde tiefer und dunkler grün, die Blätter grösser, die Blumen zahlreicher und die Vegetationsperiode länger dauernd. $\frac{7}{8}$ Kohlenpulver und $\frac{1}{8}$ Gartenerde wirkten insbesondere vortheilhaft auf gewisse Pflanzen. Kränkliche Pflanzen, die deutlich abnahmen, wurden durch Kohlenpulver wieder gesund und bekamen neues Leben. Selbst wenn die Oberfläche des Erdbeets mit Kohlenpulver dick bestreut wurde, zeigte sich eine vortheilhafte Wirkung, aber das Kohlenbeet musste häufiger mit Wasser begossen werden, als die gewöhnliche Erde in den Beeten. Das Resultat dieser Versuche war so auffallend und deutlich, dass der Chemiker Buchner d. Aelt. Lucas veranlasste, dasselbe bekannt zu machen, und selbst eine Untersuchung darüber vornahm, wie die Kohle wirke. Er macht dabei aufmerksam auf die Eigenschaft der Kohle durch Lichtabsorption zu erwärmen, ferner Luft und Wasser in ihren Poren condensirt zu halten, auf ihre Kraft, wie ein Reitzmittel zu wirken, und endlich auf ihre allmälig vor sich gehende Verwandlung in Humus. Er hatte Gelegenheit, 3 Proben desselben Kohlenpulvers zu vergleichen, von denen eine noch nicht angewandt worden war, die zweite aber $\frac{1}{2}$ Jahr und die dritte 2 Jahre lang im Treibbeete gedient hatte. Zu Wasser verhielten sie sich alle gleich, es nahm keine Farbe davon an, wurde ein wenig alkalisch und zog ausserdem ein wenig Chlorcalcium (?) aus. Kalihydrat zog aus der ersten Probe nichts, aus

der anderen $\frac{2\frac{1}{4}}{1000}$ und aus der dritten $\frac{3\frac{3}{4}}{1000}$ Huminsäure aus. Die erste liess $16\frac{2}{3}$, die andern nur $7\frac{1}{2}$ und die dritte $27\frac{1}{2}$ Procent Asche zurück, was **Buchner** jedoch von eingemengter Gartenerde herleitet, wogegen er geneigt ist zu glauben, dass der Versuch darlege, dass die Kohle in der Erde allmälig wirklich in Humus verwandelt werde. Wiewohl es hier wahrscheinlich zu sein scheint, dass diese kleinen Quantitäten von Humussäure aus der Gartenerde in das angewandte Kohlenpulver gekommen sind, indem sich dieses damit in beständiger feuchter Berührung befunden hatte, so ist es doch keineswegs unmöglich, dass sich nicht Kohlenpulver bei langdauernder Einwirkung von Licht, Wasser und Luft ungefähr eben so, wie durch Salpetersäure, verändern und sich allmälig in humusartige Producte verwandeln könne; um aber diesen Umstand zur Gewissheit zu bringen, sind allerdings noch erneuerte Versuche erforderlich. **Liebig** hat in der oben angeführten Arbeit auf eine besonders aufklärende Weise auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, die Bestandtheile der Erde allmälig zu ersetzen, welche die Asche der Pflanzen bilden, nach deren vollkommener Wegführung durch wiederholte Ernten neue Pflanzen nicht mehr fortkommen, wenn auch rein organische Nahrungsmittel hinreichend übrig bleiben sollten; während die Pflanzen von Neuem anfangen zu gedeihen und zu treiben, wenn über das Feld die Asche von verbrannten Pflanzen- und Thierstoffen ausgestreut wird. In Töpfen und Treibhausbeeten tritt dieser Fall öfter und leichter ein, als auf offenen Feldern, und es wäre

also möglich, dass der bedeutende Unterschied, welcher sich bei **Buchner's** Versuchen über den Aschengehalt der ersten und zweiten Kohlenprobe gezeigt hat, die bemerkte Wirksamkeit des Kohlenpulvers in den Treibhausbeeten erklärt.

Hiermit mag es sich nun verhalten, wie es will, so scheint doch dieser Gegenstand wohl zu verdienen, durch fortgesetzte Versuche weiter beleuchtet zu werden, besonders in einem Lande, wo bei Verkohlungen und in den Kohlenmagazinen der Hütten und Eisenwerke jährlich grosse Quantitäten von sonst unanwendbarem Kohlenpulver erhalten werden.

Unlösliche Kalksalze und Kieselsäure in Pflanzentheilen.

Payen *) hat gezeigt, dass kohlensaurer und oxalsaurer Kalk in lebenden Pflanzentheilen vorkommt, abgesetzt in feinen Krystallen, dass oxalsaure Kalkerde in gewisse Formen als ein wesentlicher Theil des Gewebes eingeht, und dass Kieselsäure in gewissen cellulären Geweben auf ähnliche Weise einen so reichlichen Theil des Gewebes ausmacht, dass sie bei vorsichtiger Verbrennung mit Beibehaltung der Zellen - Form zurückbleibt. Der Gegenstand fällt im Uebrigen ganz und gar in die specielle Pflanzenphysiologie, so dass ich hier die Angabe der Einzelheiten übergehen muss.

Pflanzensäuren
Essigsäure mit Schwefelsäure.

Melsens **) hat angegeben, dass Essigsäure sich mit Schwefelsäure verbindet, zu einer krystallisirenden Säure, welche in Krystallen aus $C^4H^4O^3\ddot{\dot{S}} + 5\dot{H}$ besteht und eigenthümliche Salze bildet nach der Formel $2\dot{R} + C^4H^4O^3\ddot{\dot{S}}$.

*) L'Institut, 1840, p. 307.

**) Comptes Rendus, 1840, Sec. Sem. p. 362.

Dieses würde unterschwefelsaure Bernsteinsäure sein. Weit wahrscheinlicher ist jedoch für die wasserfreie Säure die Formel $C^4H^4O^2 + 2\ddot{\ddot{S}}$, man sieht dann wenigstens den Grund ein, warum sie zu ihrer Sättigung 2 Atome Basis bedarf; ausserdem kann sie dann eben so richtig durch $C^2H^2O + \ddot{\ddot{S}}$ repräsentirt werden, so dass sie nur 1 Atom Basis zu ihrer Sättigung braucht. Die Eigenschaften und Salze dieser Säure sind noch nicht angegeben worden.

Acetylige Säure oder Lampensäure.

Marchand *) hat eine leichte Darstellungsmethode der Lampensäure, oder der unreinen acetyligen Säure, welche durch unvollständige Verbrennung des Alkohols und Aethers erhalten wird, angegeben. Man glüht eine flache Schale von Platin (andere Metalle können auch angewendet werden, wenn sie polirt sind) über der Flamme einer Spirituslampe, stellt darüber eine tubulirte Retorte, deren Boden abgesprengt ist, lässt durch den Tubulus einen Tropfen Alkohol oder Aether nach dem andern fallen, und verschliesst den Tubulus. Der Tropfen kommt dabei in rotirende Bewegung und verdunstet allmälig, während auf Kosten der, zwischen dem unebenen Rande der Retorte und der Platinschale eingedrungenen Luft die Bildung der bekannten Producte der unvollständigen Verbrennung veranlasst wird, die sich allmälig in den kälteren Theilen der Retorte ansammeln und überdestilliren. Sobald der Tropfen verdunstet ist, wird ein neuer aufgetropft, und so kann man fortfahren, bis man die gewünschte Quantität von Destillat hat.

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 57.

Chloressigsäure.

Im Jahresberichte 1840, S. 365, führte ich einige Nachrichten von einer von Dumas entdecten Säure an, welche er Chloressigsäure genannt hat und die er als Essigsäure betrachtet, in welcher der Wasserstoffgehalt durch eine gleiche Anzahl von Chlor-Aequivalenten substituirt ist $= C^4 Cl^6 O^3$. Ich zeigte dort, dass sie einer Verbindung von 1 Atom Kohlensuperchlorür und 1 Atom Oxalsäure entspreche $= \mathrm{C}Cl^3 + \mathrm{C}O^3$. Auch wurden bereits verschiedene Eigenschaften dieses Körpers mitgetheilt. Dumas*) hat in einem späteren Artikel eine vollständige Beschreibung dieses interessanten Körpers geliefert, aus der ich hier den Inhalt mittheilen will, ohne das im Jahresberichte 1840 bereits aufgenommene auszuschliessen, damit der Leser die Angaben darüber hier an einem Ort vereinigt hat.

Die Bereitung der Säure geschieht auf folgende Weise: Mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehene Flaschen (Dumas wendet 15 bis 20 an), von 160 bis 200 Cub. Zoll Inhalt, werden mit trocknem Chlorgas gefüllt und in jede Flasche 0,9 Gramm so concentrirter Essigsäure eingegossen, dass sie bei ihrer gewöhnlichen Temperatur krystallisirt. Die Flaschen werden dann einen ganzen Tag lang in den Sonnenschein gestellt. Es ist auch einmal der Fall gewesen, aber selten, dass an einem sehr sonnenklaren Tage eine Flasche explodirte, jedoch niemals im Anfange des Versuchs. Man sieht bald, dass sich die Luft in den Flaschen trübt, indem sich ein Rauch bildet. Am folgenden Morgen findet man die Innenseite der Flaschen

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII, 73.

mit einer Krystallisation bedeckt, die wie das Eis an Fensterscheiben aussieht. Auf dem Boden der Flaschen bleibt immer eine kleine Portion von einem dicken Liquidum übrig.

Beim Oeffnen des Stöpsels wird viel Gas ausgestossen, woraus man erkennt, dass das producirte Gas einen grösseren Raum einnimmt, als das Chlorgas. Dieses Gas besteht aus Salzsäuregas, Kohlensäuregas und, nach dem reizenden Geruch desselben zu urtheilen, auch aus Chlorkohlenoxydgas. Man treibt dasselbe aus dem Flaschen am besten mit getrockneter Luft aus, um durch Einlassen von feuchter Luft die Condensirung des Salzsäuregases zu vermeiden. Die Flaschen werden dann mit einer kleinen Quantität Wasser, z. B. mit 30 bis 40 Grammen, gewaschen, die man, um eine möglichst concentrirte Lösung zu erhalten, aus der einen Flasche der Reihe nach in die anderen giesst. Darauf wäscht man sie mit einer neuen Portion Wasser, welches aber besonders concentrirt wird.

Die erhaltene Lösung enthält Chloressigsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Salzsäure. Man verdunstet sie im luftleeren Raume, in den man ein Gefäss mit Schwefelsäure und ein anderes mit Kalihydrat gestellt hat. Die erstere nimmt das Wasser auf, und das letztere ausser diesem die Essigsäure und Salzsäure. Dabei schiesst zuerst Oxalsäure an und darauf die Chloressigsäure in schönen und regelmässigen rhomboëdrischen Krystallen, die abgeschieden werden.

Lässt man aber die Flüssigkeit nicht krystallisiren, so muss sie mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt und destillirt werden. Die da-

durch von ihrem basischen Wasser befreite Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, die Essigsäure geht zuerst über, und wenn ein Theil der Flüssigkeit übergegangen ist, wird die Vorlage gewechselt und das letzte für sich aufgefangen. Dieses wird dann in den luftleeren Raum gestellt, worin es krystallisirt, worauf man es schnell auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier legt und wieder in den luftleeren Raum bringt. Das Papier saugt die Essigsäure ein, und die Krystalle bleiben am Ende trocken und rein darauf liegen.

Die Säure hat folgende Eigenschaften: Farblose, rhomboëdrische Krystalle, die bei + 46° schmelzen und sich zwischen + 195° und + 200° unverändert überdestilliren lassen. Bei + 46° hat die geschmolzene Säure, verglichen mit Wasser von + 15°, ein specif. Gewicht = 1,617. In der Kälte besitzt sie einen schwachen Geruch, erhitzt ist der Dampf davon stechend, auch in geringer Menge. Sie schmeckt scharf, kaustisch, und die Zunge bekommt davon einen weissen Fleck. Auf der Haut zieht sie Blasen und veranlasst Geschwüre. Sie röthet Lackmus, bleicht dasselbe aber nicht. Der Versuch zur Bestimmung des specif. Gewichts ihres Gases gab 5,3; nach der Rechnung muss es 5,6 wiegen. Die in Gasform gewogene Säure zeigte bei der Untersuchung einen Gehalt an Salzsäure. Der Versuch wurde nicht wiederholt mit grösserer Sorgfalt zur Vermeidung dieser Einmischung.

Die mit dem Krystallen der Säure angestellten Analysen gaben:

					Atome.	berechnet.
Kohlenstoff	15,1	15,6	15,4	15,4	4	14,90,
Wasserstoff	0,8	0,7	0,8	0,8	2	0,61
Chlor	—	63,8	—	63,7	6	64,88
Sauerstoff	—	19,9	—	20,1	4	9,56

entsprechend, nach Dumas's Formel, $= C^4 Cl^6 O^5 + \dot{\bar{H}}$, und nach meiner Formel $= \bar{C}\bar{C}l^3 + \bar{C}O^3 + \dot{\bar{H}}$. Die Analyse hat keine mit der Formel so genau übereinstimmende Zahlen gegeben, wie man wohl wünschen könnte, aber die Zweifel, welche daraus entstehen könnten, sind vollkommen beseitigt durch die Analysen der Salze dieser Säure mit Silberoxyd, Kali und Ammoniak, so wie ihrer Verbindungen mit Aethyloxyd und Methyloxyd. Sie gehört also zu den gepaarten Säuren, sie hat zur Säure Oxalsäure und als Paarling das damit proportionale Kohlensuperchlorid.

Diese Säure bildet mit Basen eigenthümliche Salze. Aber werden diese Salze mit einem Ueberschuss von Alkali, selbst von Ammoniak, gekocht, so verwandelt sie sich in Kohlensäure und Formylsuperchlorid, wobei 1 Atom Wasser zersetzt wird, welches 1 Atom Sauerstoff an die Oxalsäure gibt und diese in Kohlensäure verwandelt, während das Doppelatom Wasserstoff mit dem Kohlensuperchlorür zusammentritt und mit diesem Formylsuperchlorid bildet.

Das Kalisalz wird mit grosser Leichtigkeit erhalten; es schiesst bei der freiwilligen Verdunstung in seideglänzenden Fasern an, die sich in trockner Luft erhalten. In sehr feuchter Luft wird es feucht, ohne eigentlich zu zerfliessen. Enthält 1 Atom Krystallwasser.

Das Ammoniaksalz krystallisirt, die Form

ist nicht angegeben. Es enthält 5 Atome Wasser, die es im luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert, jedoch mit Zurückhaltung des Atoms, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt, und welches das sechste Atom Wasser sein würde. Die Salze von Kalkerde und Baryterde sind leichtlöslich.

Das Silberoxydsalz schiesst in kleinen körnigen Krystallen oder Tafeln an, ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, schiesst aber aus der Lösung während ihrer Verdunstung an, wird leicht durch Sonnenlicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit einer Art heftigen Brausens zersetzt und lässt eine Verästelung von Chlorsilber zurück. Alkohol darauf gegossen und angezündet lässt Chlorsilber zurück ohne jede Art von heftiger Zersetzung. Es ist wasserfrei.

Weinsäure mit Superoxyden.

Böttger*) hat gezeigt, dass ein breiförmiges Gemenge von 2 Loth Mennige und 1 Loth krystallisirter Weinsäure und Wasser, beim Zusammenreiben in einem Mörser allmälig anfängt weiss zu werden und darauf einen starken Geruch nach Ameisensäure zu entwickeln. Auch Persoz**) hat hierüber Versuche angestellt, er hat gezeigt, dass, wenn man Weinsäure, selbst weinsaures Bleioxyd, mit Bleisuperoxyd im Ueberschuss kocht, die Säure zersetzt wird, und man in der Auflösung basisches ameisensaures Bleioxyd bekommt, während kohlensaures Bleioxyd mit dem überschüssigen Bleisuperoxyd gemengt ungelöst bleibt. Die Weinsäure nimmt 3 Atome Sauerstoff aus 3

*) Annal. der Chemie und Pharmac. XXXIV, p. 94.

**) Comptes Rendus, 1840, 2 Sem. p. 522.

Atomen Bleisuperoxyd und bildet 1 Atom Ameisensäure, 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Wasser. Die Wirkung ist also dieselbe wie auf den Traubenzucker. (Jahresb. 1841). Ganz dasselbe findet mit Mangansuperoxyd statt, man erhält ameisensaures Manganoxydul und Kohlensäure, die im Anfange durch unzersetzte Weinsäure ausgetrieben wird. Traubensäure und Schleimsäure bringen auf dieselbe Weise Kohlensäure und Ameisensäure hervor.

Citronensäure und Galläpfelsäure werden bei gleicher Behandlung zersetzt, aber sie erzeugen keine Ameisensäure.

Böttger*) hat ferner gezeigt, dass beim Zusammenreiben von 6 Theilen Bleisuperoxyd mit 1 Th. Weinsäure, Schleimsäure, Traubenzucker oder krystallisirtem Mannazucker innerhalb weniger Minuten eine Entzündung und lebhafte Verbrennung der Masse eintritt. Traubenzucker und Rohrzucker erfordern 8 Th. Bleisuperoxyd. Galläpfelsäure entzündet sich mit 6 Theilen. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Gummi, Stärke, Lycopodium und Harnsäure wirken dabei nicht auf das Bleisuperoxyd. Die Superoxyde von Mangan, Nickel und Kobalt sind unwirksam. — In Betreff der Weinsäure ist übrigens dieses Verhalten schon längst von Walcker beobachtet worden. (Jahresb. 1827 S. 249).

Citronensäure, Wassergehalt derselben.

Wackenroder**) hat eine ausführliche Untersuchung über den Wassergehalt der Citronen-

*) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXIV, p. 87.

**) Pharm. Centralblatt, 1840, S. 817, aus d. Archiv. d. Pharmac. XXIII, 266.

säure angestellt und damit beweisen wollen, dass keine von den Verbindungen zwischen Citronensäure und Wasser, welche ich beschrieben und analysirt habe, nämlich $\dot{H}\bar{C}$, $\dot{H}^2\bar{C}^5$ und $\dot{H}^4\bar{C}^5$, existire, und er schliesst aus seinen Versuchen, dass diese niemals, wenigstens nicht aus der gewöhnlichen Citronensäure entstehen. Die Krystalle der Citronensäure bestehen nach seiner Analyse aus:

Kohlenstoff . .	37,905	12	37,948
Wasserstoff . .	4,213	16	4,130
Sauerstoff . .	57,822	14	57,922,

oder sie sind nach seiner Ansicht von der Zusammensetzung der Citronensäure $= C^{12}H^{10}O^8 + 3\dot{H}$. Was wiederum nach einer anderen Aufstellung sagen will:

$$\begin{array}{lr} \text{2 Atome wasserhaltige Citronensäure} & = 8C + 8H + 8O + 2\dot{H} \\ \text{1 Atom wasserhaltige Aconitsäure} & = 4C + 2H + 3O + \dot{H} \\ \hline & = 12C + 10H + 11O + 3\dot{H} \end{array}$$

Wackenroder hat also hier gerade die viel bestrittene Säure gehabt, welche beim Erhitzen der citronensauren Salze bis zu + 200° gebildet wird. Da ich angeführt habe, dass ich eine fatiscirende Säure gehabt hätte, die ich auch noch habe, da ich ferner die Versuche mitgetheilt habe, welche ihren Wassergehalt sowohl im nicht fatiscirten als auch im fatiscirten Zustande bestimmen, so wäre wohl einiger Grund vorhanden gewesen, meinen Angaben etwas Vertrauen zu schenken.

Ich habe die Säure, deren Analyse Wackenroder hier mitgetheilt hat, aus metamorphosirtem citronensauren Silberoxyd dargestellt, aber bei meinen Versuchen konnte sie, wiewohl ich sie

einen ganzen Sommer hindurch in einem mit Papier bedeckten Gefässe bei Seite gestellt hatte, nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Zersetzung der Citronensäure in der Wärme.

Crasso *) hat die Veränderungen der Citronensäure in erhöhter Temperatur studirt und dabei mehrere Verhältnisse ausgemittelt, welche nach Baup's vorhergegangenen Versuchen streitig gewesen sind.

Er schmolz die Citronensäure in einer Retorte, bis sich in der Vorlage weisse Dämpfe zu sammeln anfingen, die unzweideutig aus Aceton und Kohlenoxydgas bestanden. Die zurückgebliebene Citronensäure gab nach dem Auflösen und Krystallisiren bei der Analyse ganz dasselbe Resultat, welches vorhin von Wackenroder angeführt worden ist.

Aus diesem Umstande, zusammengelegt mit Wackenroder's Erfahrung, dass er von der, aus dem Handel bezogenen Citronensäure keine Krystalle erhalten konnte, die verwittern, ist es ziemlich wahrscheinlich, dass unter ungleichen Bereitungsmethoden im Grossen, bei ungleich heftiger Einkochung der Lösung der Citronensäure zur Krystallisation, die Metamorphosirung der Säure zuweilen, oder bei gewissen Operationsweisen stets vor sich geht, und dass auf solche Weise sowohl wirkliche als auch metamorphosirte Citronensäure im Handel vorkommt. Dies verdient untersucht zu werden. Bekanntlich wird die metamorphosirte Citronensäure in Verbindung mit Alkali restituirt, und dürfte also aus der ersteren erhalten werden können.

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIV, 53.

Wird die Erhitzung der Citronensäure so rasch wie thunlich, ohne dass sie übersteigt, fortgesetzt, so hört das weggehende Gas bald auf brennbar zu sein, und in der Vorlage sammelt sich eine farblose, saure Flüssigkeit, die viel Aceton enthält; späterhin fängt ein ölartiger Körper an sich in dem Retortenhalse zu zeigen. Die Destillation wird dann unterbrochen. Der Rückstand in der Retorte ist dunkel gefärbt. In Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, bis sich eine Krystallhaut zu zeigen anfängt, erstarrt er beim Erkalten. Aether löst das meiste auf und lässt ein wenig metamorphosirte Citronensäure ungelöst zurück. Die Aetherlösung gibt dann während ihrer Verdunstung körnige Krystalle von Aconitsäure, während in der Mutterlauge Citronensäure und eine andere Säure zurückbleiben, welche letztere weiter unten erwähnt werden soll. Crasso hat die Analyse dieser Säure und ihres Silbersalzes wiederholt und dasselbe Resultat erhalten, wie Dahlström, der sie zuerst analysirte, nämlich $C^4H^2O^3 + \dot{H}$ und $C^4H^2O^3 + \dot{A}g$. Es scheint diese Säure zu sein, die Baup Acide citribique nennt. 1 Atom der metamorphosirten Citronensäure bringt 1 Atom Aconitsäure, 1 Atom Aceton, 1 Atom Kohlensäure und 4 Atome Kohlenoxyd hervor, und ihre 3 Atome Wasser werden frei, d. h. die 2 Atome Citronensäure haben die Bildung der 4 zuletzt erwähnten veranlasst.

Wird die Destillation der Citronensäure nicht unterbrochen, wenn Oeltropfen sich zu zeigen anfangen, sondern fortgesetzt, so entwickelt sich ausser Wasser und Kohlensäure eine ölähnliche Flüssigkeit, die, wenn die Vorlage künstlich ab-

gekühlt erhalten wird, bald in Krystallen anschiesst, im entgegengesetzten Fall erst nach einiger Zeit. Dies ist Baup's Acide citricique. Man verrichtet die Destillation am besten über der Flamme einer Spirituslampe und stellt die Retorte in eine passende, cirkelrunde Oeffnung einer Eisenplatte, so dass nur der unterste Theil des Bodens, aber nicht die Seiten, von der Hitze getroffen werden.

Wenn diese Säure zu kommen beginnt, hört die Masse auf grosse Blasen zu werfen, welche überzugehen drohen, geräth in schäumendes Kochen, und färbt sich allmälig immer dunkler. So bald sich gelbe Dämpfe im Retortenhalse zeigen, beendigt man die Destillation. Der Rückstand ist nun eine schwarze kohlige Masse, die, wenn man sie stärker erhitzt, eine aufgeschwollene blasige Kohle zurücklässt. Man löst die Säure in der Wärme in dem übergegangenen Wasser mit Zusatz des 6fachen Volums der Flüssigkeit an kochendem Wasser, und lässt die Lösung so langsam wie möglich erkalten, wobei die Säure regelmässig anschiesst. Das Liquidum wird abgegossen und freiwillig verdunsten gelassen, wobei ebenfalls regelmässige Krystalle erhalten werden. Bei rascher Abkühlung erstarrt die gesättigte Lösung. Die Krystalle sind mit Brandöl verunreinigt, was grösstentheils weggenommen wird, wenn man sie zwischen Löschpapier legt und zwischen + 100° warmen Platten gelinde presst. Der letzte Rückhalt von Oel wird zwischen mit wasserfreiem Alkohol angefeuchteten Filtrirpapier ausgezogen.

Itaconsäure u. einige ihrer Salzen.

Crasso analysirte diese Säure und fand ihre Zusammensetzung ganz so wie Dumas, nämlich

$= C^5H^4O^5 + \dot{H}$, das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist $= 707,12$ (Jahresb. 1835, S. 218). Sie kann mit dem Symbol $\overline{It}$ ausgedrückt werden. In Betracht, dass diese Säure kein Zersetzungsproduct der Citronensäure, sondern der Aconitsäure ist, hat Crasso die Benennung Brenzcitronensäure in Brenzaconitsäure verändert, und ausserdem dafür den kürzeren Namen *Itaconsäure*, gebildet durch Umsetzung der Sylben in dem Namen der Aconitsäure, vorgeschlagen.

Diese Säure wird am besten farblos durch Auflösung in Alkohol oder Aether erhalten, aber man bekommt sie daraus nicht in so regelmässigen Krystallen, sondern in einer körnigen Rinde.

Crasso hat folgende Bemerkungen über einige ihrer Salze mitgetheilt. Das *saure Kalisalz* schiesst in kleinen glänzenden Blättern an, welche $\dot{K}\overline{It} + \dot{H}\overline{It} + \dot{H}$ sind. Das Krystallwasseratom kann bei $+ 100^0$ daraus entfernt werden. Das *Barytsalz* krystallisirt in langen, haarfeinen, sternförmig gruppirten Nadeln, die nach dem Trocknen wie Baumwolle aussehen. Es ist $= \dot{B}a\overline{It} + \dot{H}$. Das *Strontiansalz* ist diesem vollkommen ähnlich und enthält 1 Atom Wasser, welches keins von diesen Salzen bei $+ 100^0$ verliert. Das *Silberoxydsalz* fällt in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, ist löslich sowohl in freier Säure als auch in Ammoniak. Es enthält kein Wasser.

Citraconsäure.

Wird die Itaconsäure der trocknen Destillation unterworfen, so schmilzt sie, verliert Wasser, und der Kochpunkt steigt allmälig auf $+ 200^0$, bis wo nur Wasser kommt. Darüber hinaus wird das Wasser milchig, und nun kommen klare, öl-

ähnliche Tropfen. Dann wird die Vorlage gewechselt und das Uebergehende für sich gesammelt. Dieses ist **Robiquet's** wasserfreie Brenzcitronensäure und **Baup's** Acide citricique. **Crasso** hat ihr den Namen *Citraconsäure* gegeben.

Sie ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, die geruchlos ist und einen beissend sauren und zusammenziehenden Geschmack besitzt. Ihr specif. Gewicht bei + 14° ist = 1,247. Sie kocht bei + 212°, aber sie kann bei + 90° ohne Rückstand verdunstet werden. Bei einer starken und schnellen Erhitzung wird sie partiell zersetzt mit Zurücklassung von wenig Kohle. In Wasser sinkt sie in ähnlichen Tropfen nieder, die sich jedoch allmälig darin nach allen Verhältnissen auflösen. Gleiche Volumen bilden eine syrupdicke Flüssigkeit. Wird sie in einem offenen Gefäss in der Luft gelassen, so zieht sie Wasser an und krystallisirt, worauf die entstandenen Krystalle allmälig zerfliessen zu einer dickfliessenden Flüssigkeit. Die Krystalle sind vierseitige Prismen, die an den Enden gerade abgestumpft sind und dem triclinometrischen System anzugehören scheinen. Erhitzt schmelzen sie bei + 80°, verlieren zuerst ihr Wasser und dann destillirt wasserfreie Säure über. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Die Citraconsäure ist vollkommen isomerisch mit Itaconsäure, die wasserfreie Säure ist $C^5H^4O^3$ und die wasserhaltige = $C^5H^4O^3 + \dot{H}$. Das Atomgewicht ist also auch = 707,12. Das Symbol = $\bar{C}t$. Diese beiden Säuren sind also Gegenstücke zu Maleïnsäure und Paramaleïnsäure.

Die einmal gebildete Citraconsäure lässt sich nicht wieder in Itaconsäure umsetzen. Man erhält sie aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff mit unveränderten Eigenschaften wieder. Eine Portion davon wird gewöhnlich schon im Anfange der Destillation der Citronensäure gebildet und diese befindet sich dann in der Flüssigkeit, aus welcher sich die Aconitsäure abgesetzt hat.

Crasso hat folgende Salze dieser Säure untersucht:

Das *Ammoniaksalz* bildet sich, wenn die wasserfreie Säure trocknes Ammoniakgas absorbirt. Sie verwandelt sich dabei in eine gelbliche, amorphe, zähe, durchscheinende, glasartige Masse, die aus $\dot{N}H^4\bar{C}t^2$ besteht. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfliesst in der Luft, wobei es sich in *zweifach citraconsaures Ammoniumoxyd* verwandelt. Durch Verdunstung dieser Auflösung kann man dieses Salz krystallisirt erhalten, in kleinen, glänzenden Blättern; gewöhnlich erstarrt die Auflösung beim Erkalten zu einer blättrigen Masse von $\dot{N}H^4\bar{C}t + \dot{H}\bar{C}t + \dot{H}$.

Das *Kalisalz* ist äusserst leichtlöslich und trocknet zu einer nicht krystallinischen pulverförmigen Masse ein. Das *zweifach citraconsaure Kali* ist leichtlöslich und schiesst in glänzenden Blättern an.

Die *Natronsalze* sind beide leichtlöslich und trocknen zu pulverförmigen Salzen ein.

Das *Barytsalz* ist schwerlöslich und setzt sich aus einer in der Kochhitze gesättigten Auflösung in Gestalt eines schwerlöslichen, weissen kry-

stallinischen Pulvers ab, welches dann wasserfrei ist.

Das *saure Barytsalz* ist nicht so schwerlöslich, und schiesst beim Erkalten in warzenförmigen Gruppen von feinen, seideglänzenden Nadeln an. Es ist $\dot{Ba}\overline{Ct} + \dot{H}\overline{Ct} + \dot{H}$ und verliert kein Wasser bei $+ 100^{0}$.

Das *Strontiansalz* ist leichtlöslich, gibt bei der Verdunstung eine efflorescirende Masse, die schwierig in regelmässigen Krystallen erhalten wird. Das saure Salz bildet grosse, glasglänzende Prismen, die dem triclinometrischen System angehören. Sie bestehen aus $\dot{Sr}\overline{Ct} + \dot{H}\overline{Ct} + 3\dot{H}$. Bei $+ 100^{0}$ verlieren sie beide Wasser und ein wenig von der Säure, wobei sie milchweiss werden.

Das *Kalksalz* ist leichtlöslich, efflorescirt über der Flüssigkeit und wird nicht krystallisirt erhalten. Das *saure Salz* krystallisirt in Prismen oder Tafeln, die dem triclinometrischen System angehören. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Strontiansalz, aber es verliert bei $+ 100^{0}$ nur eines von seinen 3 Atomen Krystallwasser.

Zweifach citraconsaure Talkerde ist leichtlöslich und schiesst in einer strahligen Masse an.

Das *Bleioxydsalz* wird in mehreren Gestalten erhalten. Setzt man zu einer Lösung der Säure ein wenig Ammoniak und fügt dann neutrales essigsaures Bleioxyd hinzu, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag. Wird das Gemisch dann bis zum Kochen erhitzt und kochend heiss filtrirt, so erhält man auf dem Filtrum ein krystallinisches Pulver, das mit kochendem Wasser gewaschen wird. Dies ist $= \dot{Pb}\overline{Ct}$.

Aus der kochend filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten ein leichtes voluminöses Pulver nieder, ohne alle Zeichen von Krystallisation, dies ist $= \dot{P}b\bar{C}t + \dot{H}$.

Wird ein neutrales citraconsaures Salz mit essigsaurem Blei gefällt, so bekommt man einen voluminösen Niederschlag, der nach dem kalten Abwaschen zu einer gummiähnlichen, durchscheinenden, gelblichen Masse eintrocknet. Er ist $= \dot{P}b\bar{C}t + 2\dot{H}$, wird bei $+ 100^{0}$ unter Verlust von 1 Atom Wasser undurchsichtig, und verwandelt sich durch Kochen mit der Flüssigkeit, woraus er niedergeschlagen worden ist, in die wasserfreie Verbindung.

Fällt man ein neutrales citraconsaures Salz mit Bleiessig, so erhält man einen krystallinischen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag $= \dot{P}b^{2}\bar{C}t$.

Citraconsaures Silberoxyd, gefällt durch doppelte Zersetzung, ist gallertartig, löst sich aber beim Kochen auf, und schiesst beim Erkalten in langen feinen Nadeln an, die wasserfreies neutrales Salz sind. Aus der erkalteten Lösung wurden durch Verdunstung kleine, durchscheinende, diamantglänzende, sechsseitige Prismen erhalten, die $\dot{A}g\bar{C}t + \dot{H}$ sind, und bei $+ 100^{0}$ undurchsichtig und wasserfrei werden.

Das *Eisenoxydsalz* ist löslich, wenigstens mit Ueberschuss von Säure. Das *Manganoxydulsalz* bildet nach der Verdunstung eine undurchsichtige, zähe Masse. Das *Nickeloxydsalz* ist eine krystallinische grüne Rinde. Das *Kobaltsalz* ist roth und körnig. Die *Salze von Zinnoxydul* und

Quecksilberoxydul sind weisse, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Benzoësäure im Guajakholz.

Jahn *) gibt an, dass, wenn man geraspeltes Guajackholz mit einer Lösung von kohlensaurem Natron auszieht, die Lösung mit Schwefelsäure ausfällt, das gefällte Harz auswäscht, trocknet und einer gelinden Sublimationshitze aussetzt, eine geringe Quantität von Benzoësäure sublimirt erhalten wird, die also Righini's und Landerer's Guajaksäure sein könnte.

Benzoësäure mit Chlor und mit Brom.

Herzog **) hat angegeben, dass Benzoësäure, wenn man sie im Sonnenlichte der Einwirkung von Chlorgas aussetzt, dieses Gas absorbirt und sich am Ende in eine feuchte, zähe und klebende Masse von röthlicher Farbe verwandelt. Wird diese mit kohlensaurem Kali behandelt, so löst sie sich unter starkem Brausen mit rothbrauner Farbe und Zurücklassung eines harzähnlichen, chlorhaltigen, etwas nach Benzoë riechenden Körpers auf. Durch Behandlung mit Thierkohle wird die Lösung farblos, und Salpetersäure fällt dann daraus eine vollkommen weisse, krystallinische Säure, die der Benzoësäure ähnelt, aber Chlor enthält.

Sie schmilzt bei + 98°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich in kochendem Wasser in grosser Menge, und krystallisirt daraus ganz so wie Benzoësäure. In Alkohol und Aether ist sie leichtlöslich. Beim Verbrennen ihrer Alkalisalze bleibt ein alkalisches Chlorür im Rückstande.

Brom gibt mit Benzoësäure im Sonnenlichte

*) Archiv der Pharmacie, XXIII, p. 279.

**) Daselbst, XXII, p. 15.

ganz ähnliche Producte, und die Säure enthält nun Brom.

Die Eigenschaften dieser neuen Körper sind im Uebrigen nicht so genau beschrieben, dass man beurtheilen könnte, ob diese Bromverbindung dieselbe sei, welche Peligot (Jahresb. 1838, S. 251) hervorgebracht hat.

Zimmetsalpetersäure.

Mitscherlich*) hat eine neue Säure entdeckt, die aus Zimmetsäure und Salpetersäure dargestellt wird, und welche er *Zimmetsalpetersäure* genannt hat. Sie wird erhalten, wenn man 1 Th. Zimmetsäure in 8 Th. Salpetersäure auflöst, die frei von salpetriger Säure ist. Die Temperatur steigt dabei auf + 40° und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von Krystallen, zwischen denen die Flüssigkeit eingesogen ist. Man kann sie auch auf die Weise bereiten, dass man Zimmetsäure und reine Salpetersäure in einem künstlich abgekühlten Mörser zusammenreibt und dabei genau darauf achtet, dass die Temperatur nicht auf + 60° steigt, weil die neue Verbindung sonst durch die Salpetersäure zersetzt wird, wobei sich Stickoxydgas entwickelt und andere Producte anfangen gebildet zu werden. Die Verbindung erfolgt übrigens ohne die geringsten Merkmahle von Zersetzung der Salpetersäure. Mitscherlich gibt an, dass dasselbe auch der Fall sei bei der Bildung der Benzoësalpetersäure (Jahresb. 1841, S. 287), und die Kenntniss von der Zusammensetzung dieser Säuren zeigt auch, dass sich dieses so verhalten müsse.

*) Monats Bericht der K. Preuss. Acad. der Wissensch. Nov. 1840, S. 188.

Die Krystalle der Zimmetsalpetersäure sind so fein, dass ihre Form nicht bestimmt werden kann. Ihre Farbe ist weiss, sich schwach ins Gelbe ziehend. Schmelzen bei + 270°, kommen einige Grade darüber ins Kochen und werden zerstört. Im kalten Wasser sind sie so unlöslich, dass die anhängende Salpetersäure ohne bemerkenswerthen Verlust von denselben abgewaschen werden kann. In kochendem Wasser lösen sie sich sehr wenig, aber das Ungelöste schmilzt darin nicht. Bei + 20° bedürfen sie 327 Th. Alkohol zur Lösung, wodurch sie sich leicht von einer Einmischung von anderen ähnlichen Säuren scheiden lässt. Die Benzoësalpetersäure bedarf nämlich zur Lösung nur ihr gleiches Gewichtstheil Alkohol, die Benzoësäure 1,96 Th., und die Zimmetsäure 4,2 Th. In Salzsäure lösen sie sich etwas beim Kochen, aber sie werden dadurch nicht zersetzt. Durch Salpetersäure wird sie beim Kochen in Benzoësalpetersäure verwandelt.

Bei der Analyse wurde sie bestehend gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	56,38	18	56,34
Wasserstoff . .	3,64	14	3,58
Stickstoff . . .	7,73	2	7,25
Sauerstoff . . .	32,24	8	32,78

Dies entspricht genau 1 Atom wasserfreier Zimmetsäure und 1 Atom wasserfreier Salpetersäure; aber so ist ihre Zusammensetzung jedoch nicht beschaffen, denn wenn die Säure mit einer Basis gesättigt wird, so geht 1 Atom Wasser daraus weg. Das Silbersalz besteht z. B. aus $\dot{A}g + C^{18}H^{12}N^{2}O^{7}$. Die krystallisirte Säure ist also wasserhaltig, und besteht aus $C^{18}H^{12}O^{2} + \ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$,

und darin ist in dem Silbersalze das Atom Wasser gegen 1 Atom Silberoxyd vertauscht. Diese Säure ist also eine gepaarte Säure, analog der Benzoëschwefelsäure und Benzoësalpetersäure, enthaltend ein organisches Oxyd, welches dadurch entstanden ist, dass, in dem Verbindungs-Augenblicke mit der Salpetersäure, 1 Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff sich als Wasser aus der Säure abgeschieden haben.

Sie ist eine schwache Säure, aber sie bildet neutrale Salze. Ihre Salze detoniren beim Erhitzen und geben bei der Destillation mit überschüssigem Kalk Brandöl und Brandharz, woraus durch Rectification wohl ein Brandöl abgeschieden werden kann, welches Benzin zu enthalten scheint, aber ein Gemisch von mehreren Oelen mit ungleichem Kochpuncte ist.

Ihre Salze mit alkalischer Basis sind leichtlöslich. Das Ammoniaksalz verliert die Base beim Verdunsten. Die übrigen sind schwerlöslich und werden durch doppelte Zersetzung gefällt, mit Ausnahme des Talkerdesalzes, welches nicht sogleich niederfällt, sondern erst nach einer Weile in warzenförmigen Krystallgruppen anschiesst.

Zimmetsäure mit Chlor.

Herzog*) hat angegeben, dass die Zimmetsäure sich gerade so gegen Chlor verhält, wie die Benzoësäure. Wird die mit Chlor verbundene Säure in kohlensaurem Kali aufgelöst, so scheidet sich ein flüssiger ölartiger Körper ab, der campherartig riecht, chlorhaltig ist, sich in Alkohol löst und durch Wasser daraus gefällt wird.

Die aus dem Alkali gefällte chlorhaltige Zim-

*) Archiv der Pharmacie, XX, p. 17.

metsäure ist geruchlos. Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 307, eine von Herzog angegebene Zimmetschwefelsäure, die sich vermuthlich zur Zimmetsalpetersäure verhält, wie die Benzoëschwefelsäure zur Benzoësalpetersäure.

Spiraeasäure. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 314, an, dass Ettling die Spiraeasäure analysirt und das von Piria angegebene Resultat bestätigt habe. Die ausführlichere Untersuchung, worauf sich dies gründet, ist nun mitgetheilt worden *), und ich werde daraus hier solche Einzelheiten anführen, die früher nicht angegeben worden waren.

Das *Kalisalz* wird am besten auf die Weise neutral erhalten, dass man die Säure in der 3 fachen Gewichtsmenge 50 procentigen Alkohols auflöst und die Lösung mit Kalihydrat vermischt, bis die Masse fest geworden ist. Dann setzt man noch $1/3$ Alkohol zu, erhitzt bis zur Auflösung und lässt erkalten, wobei das Salz in gelben, quadratischen, perlmutterglänzenden Tafeln anschiesst, von denen die Mutterlauge durch ein wenig concentrirten Alkohol abgewaschen wird. Das Salz enthält 2 Atome Krystallwasser = 10,17 Procent. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes in warmem Alkohol Spiraeasäure, so schiesst daraus *zweifach spiraeasaures Kali* an in nadelförmigen Krystallen, die nach dem Abwaschen der Mutterlauge weiss sind. Im feuchten Zustande werden sie durch die Luft zersetzt, aber weniger leicht, wie das neutrale Salz. *Zweifach spiraeasaures Natron* wird auf ähnliche Weise erhalten. Es ist farblos, bildet grössere Krystalle und wird bei

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 241.

+ 140° noch nicht gelb. Das *Bleioxydsalz* wird erhalten, wenn man in eine gesättigte Lösung der Spiraeasäure in wasserhaltigem Alkohol basisches essigsaures Bleioxyd tropft. Der Niederschlag erhält sich im Anfange gelöst, und beim Erhitzen des Gemisches löst sich auch das Ausgefällte wieder auf; beim Erkalten setzen sich hochgelbe Körner ab. Setzt man zu dem kalt bereiteten, flockigen Niederschlag einige Tropfen Spiraeasäure, so verwandelt sich ein kleiner Theil des Salzes in hochgelbe Krystalle. Das gefällte Salz ist basisch und besteht aus $\dot{P}b^2 \bar{S}p$.

Das *Kupferoxydsalz* wird krystallisirt erhalten, wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Säure in Alkohol mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Die Lösung wird allmälig smaragdgrün und nach einigen Minuten fällt das Salz in kleinen, grünen, glänzenden Krystallen nieder. Durch vorsichtige Sättigung der freigewordenen Essigsäure mit Kalihydrat erhält man noch mehr. Trocken sind sie bräunlichgrün, wenig löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Das Salz enthält Krystallwasser, welches aber nicht mehr als 1 Atom auf 2 Atome Salz zu betragen scheint. Ein *Silberoxydsalz* existirt wohl und fällt nieder, aber es fängt sehr schnell an sich zu zersetzen und endigt damit, dass es schwarz wird. Aus einer verdünnten Flüssigkeit wird nichts niedergeschlagen, aber das Glas ist nach 24 Stunden mit einer Silberhaut bedeckt.

Zur künstlichen Bildung der Spiraeasäure gibt Ettling folgende Vorschrift: 3 Th. Salicin werden mit 3 Th. Kalibichromat in einem Mörser innig zusammen gerieben bis zur völligen Vermi-

schung, das Gemisch in einer Retorte mit 24 Th. Wasser übergossen und wohl umgeschüttelt. Dann setzt man $4\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 12 Th. Wasser verdünnt ist, auf 1 Mal hinzu und schüttelt alles wohl durcheinander. Die Flüssigkeit erwärmt sich auf $+ 65^{\circ}$, wird grün, und es entsteht eine schwache Gas-Entwickelung, die nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden wieder aufhört. Jetzt wird das Gemisch zur Destillirung erhitzt, die Dämpfe in einem passenden Abkühler abgekühlt und die Destillation so lange fortgesetzt, als das Uebergehende durch Oel milchig ist. Die Spiraeasäure sammelt sich auf dem Boden des Wassers, welches Spiraeasäure aufgelöst enthält, die durch Rectification mit einer geringeren Quantität Wassers abgeschieden werden kann. Bei Beobachtung dieser Verhältnisse bekommt man $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Salicins an Spiraeasäure. Nach Piria's Methode (Jahresb. 1840, 503) kaum $\frac{1}{30}$ Ettling fand kein Saliretin, auch keinen Zucker, aber wohl ein braunes Harz, in dem grünen Rückstande der Retorte.

Salicylimid (Jahresb. 1841, S. 315) $= C^{42}H^{36}N^{4}O^{6}$ wird erhalten, wenn man Spiraeasäure in ihrer 3 bis 4fachen Gewichtsmenge kalten Alkohols auflöst und die Lösung mit eben so viel kaustischem Ammoniak vermischt, als die Säure an Gewicht betrug. Nach einer Weile erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen des Ammoniaksalzes. Beim Erhitzen lösen sich diese wieder auf und werden durch das überschüssige Ammoniak zersetzt, worauf das Salicylimid in hochgelben, schweren Krystallen anschiesst. Erhitzt man die Flüssigkeit nicht, so löst sich erst nach einer Weile das

Ammoniaksalz von selbst wieder auf, und darauf schiesst das Salicylimid an.

Die Mutterlauge wird durch den Ueberschuss von Ammoniak in der Luft braun und bald schwarz von einer fortschreitenden Metamorphose auf Kosten des Sauerstoffgases.

Das Salicylimid ist unlöslich in Wasser, bedarf 50 Theile kochenden Alkohols zur Auflösung und schiesst aus dieser beim Erkalten grösstentheils wieder an. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Es verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei + 300° zu einer braungelben Masse, gibt ein geringes, äusserst leichtes, weisses Sublimat und erstarrt zu einer durchscheinenden Masse. In höherer Temperatur verkohlt es sich. Durch Kochen mit Kalihydrat erhält man Ammoniak und spiraeasaures Kali. Von 3 Atomen wasserhaltiger Spiraeasäure und 2 Atomen Ammoniak entstehen 1 Atom Salicylimid und 6 Atome Wasser.

Ettling hat ausserdem einige höchst merkwürdige Verbindungen desselben mit Metalloxyden entdeckt, die mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen.

Salicylimidkupfer wird erhalten, wenn man mit Salicylimid gesättigten Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxydammoniak vermischt. Die Lösung wird augenblicklich smaragdgrün und innerhalb 1/4 Stunde setzen sich darin smaragdgrüne, glänzende, leichte, kreuzförmig zusammengewachsene Blätter ab, worauf die Flüssigkeit farbenlos wird. Die Verbindung ist wenig löslich sowohl in Alkohol als auch in Wasser, und sie kann nicht durch Umkrystallisi-

rung gereinigt werden, wiewohl man aus kochenden, gesättigten Lösungen bestimmte Spuren von abgesetzten Krystallblättern erhält. Beim Erhitzen schmilzt sie zu einer braunrothen, schwerflüssigen Masse und gibt einen grünlichen Dampf, der sich zu Tropfen verdichtet, die dann erstarren, sich unverändert überdestilliren lassen, und nach Benzoësäure riechen. Stärker erhitzt verkohlt sie, die Kohle ist schwarz und brennt weg. Verdünnte kaustische Alkalien wirken nicht darauf, aber beim Kochen mit kaustischem Alkali verwandelt sie sich nach einer Weile auf einmal in eine kupferrothe, harzähnliche Substanz. Von concentrirten Säuren wird sie in der Wärme zerstört, man erhält ein Doppelsalz der Spiraeasäure mit Kupferoxyd und Ammoniak.

Dagegen verbindet sie sich mit verdünnten Säuren, womit sie grüne Auflösungen bildet, woraus sie durch Alkalien gefällt wird. Es ist zu bedauern, dass Ettling diesen Gesichtspunkt nicht verfolgt und die neue Verbindung als eine gepaarte Basis betrachtet hat, da alle Veranlassung vorhanden ist, davon eine eigne Klasse von Salzen zu erwarten. Ettling hat damit sorgfältige analytische Versuche angestellt. Sie enthielt 25,7 bis 25,96 Kupferoxyd, und der verbrennbare Theil mit Kupferoxyd analysirt gab:

	Der verbrennbare Theil.			Die Kupferverbindung.	
	Gefunden	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	74,98	14	75,25	14	55,80
Wasserstoff .	5,38	12	5,27	12	3,91
Stickstoff . .	12,05	2	12,45	2	9,23
Sauerstoff . .	7,59	1	7,63	1	5,25
Kupferoxyd .	—	—	—	1	25,85

Der verbrennliche Theil ist $= NH^5 + C^{14}H^6O$ und die Kupferoxydverbindung $= \dot{C}u + NH^5 + C^{14}H^6O$, d. h. der Paarling in dieser Basis ist eine Verbindung von Ammoniak mit dem ersten Oxydationsgrade der Spiraeasäure, woraus 4 Atome Wasser abgegangen sind, oder, wenn man lieber will, so ist sie $= NH + C^{14}H^{10}O$, d. h. Salicyloxyd-Imid, verbunden mit Kupferoxyd.

Eine entsprechende Verbindung mit Eisenoxyd wurde erhalten durch Vermischung einer Lösung von weinsaurem Eisenoxyd in kaustischem Ammoniak mit einer Lösung von Salicylimid in Alkohol, die reichlich mit kaustischem Ammoniak versetzt worden war. Das Gemisch wurde blutroth und schied nach einer Weile eine rothgelbe flockige Masse ab, die sich bald zu Körnern vereinigte. Sie bestand aus $\ddot{F}e + 3(NH + C^{14}H^{10}O)$ aber sie schien sich mit Säuren nicht ohne Zersetzung zu verbinden. Von kaltem Wasser wurde sie allmälig zersetzt, die Flüssigkeit wurde gelb und das Ungelöste eisenhaltiger. Von Alkohol wurde sie partiell mit blutrother Farbe aufgelöst und das Aufgelöste war eisenhaltiger als das Ungelöste.

Mit Bleioxyd wurden zwei Verbindungen erhalten und diese als Gegenstand zukünftiger Mittheilungen vorbehalten.

Valeriansäure mit Chlor.

Dumas und Stass*), die eine Methode entdeckt haben, Valeriansäure künstlich aus Kartoffelfuselöl mit Kalihydrat hervorzubringen, worüber weiter unten, haben das Verhalten dieser Säure zu Chlor studirt und gefunden, dass Chlor

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 136.

den Wasserstoff darin in zwei verschiedenen Verhältnissen auswechseln kann, wobei zwei Chlorvaleriansäuren gebildet werden, von denen sie, mit Anwendung der verwirrenden Laurent'schen Nomenklatur, nach welcher nämlich gleiche Namen gegeben werden mit der alleinigen Veränderung des einen Vocals in dem Namen, die eine Acide chlorovalerisique und die andere Acide chlorovalerosique genannt haben.

Acide chlorovalerisique wird gebildet, wenn man Chlorgas in wasserfreie Valeriansäure leitet, ohne Einfluss des unmittelbaren Sonnenlichts. Die wechselseitige Einwirkung ist im Anfange so heftig, dass das Gefäss mit einem Kältegemisch umgeben werden muss, aber sie nimmt dann ab, so dass die Säure allmälig erwärmt werden muss, während das Einströmen des Chlors fortgesetzt wird, bis sich bei einer fortfahrenden Temperatur von + 60° kein Salzsäuregas mehr entwickelt. Dann lässt man die Säure noch in dem Bade und leitet einen Strom von trocknem Kohlensäuregas hindurch, bis dieses alles von der Säure absorbirte Chlorgas und Salzsäuregas weggeführt hat, worauf die Säure, welche gelblich war und nach Chlor und Salzsäure roch, farblos und geruchlos geworden ist.

Die Säure ist nun durchscheinend, bei gewöhnlicher Lufttemperatur halbflüssig, aber sie erstarrt noch nicht bei — 18°; bei + 30° ist sie leichtflüssig. Sie hat einen scharfen und brennenden Geschmack und färbt die Zunge an den Berührungspunkten weiss. Zwischen + 110° und + 120 fängt sie an zersetzt zu werden, wobei sich viel Salzsäuregas entwickelt. Sie ist schwe-

rer als Wasser, verbindet sich mit einer kleinen Portion Wasser, wodurch sie flüssiger wird, und welches sie bei + 100° nicht völlig wieder verliert, auch nicht im luftleeren Raume. Sie verbindet sich mit Alkalien und fällt aus diesen Verbindungen durch stärkere Säuren wieder nieder. Bildet mit Silberoxyd ein schwerlösliches Salz. Die noch nicht mit Wasser verbundene Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	29,7	10	29,29
Wasserstoff .	3,5	14	3,38
Chlor	50,8	4	51,40
Sauerstoff . .	16,0	6	15,53

Dumas gibt die Formel $C^{10} \frac{H^{14}}{Cl^{6}} O^{4}$, hergeleitet von der Formel der wasserhaltigen Valeriansäure = $C^{10} H^{20} O^{4}$. Da diese Säure 1 Atom Wasser enthält, so wird auch wohl hier 1 Atom Wasser vorausgesetzt, so dass die Formel für die eigentliche Säure = $C^{10} H^{12} Cl^{6} O^{3}$ wäre. Hierüber wurden jedoch keine Versuche angestellt und keins von ihren Salzen analysirt. Es wäre wohl möglich, dass die neue Säure, bevor sie sich mit Basen verbindet, und also eine Säure wird, auf ähnliche Weise, wie das Chlorisatin (Jahresb. 1841, S. 422), sich die Bestandtheile von einem Atom Wasser incorporirte. Einiger Grund zu dieser Vermuthung lässt sich aus der Eigenschaft der Säure hernehmen, dass sie sich sogleich nach der Uebergiessung mit Wasser zwar ein wenig darin löst, dass aber salpetersaures Silberoxyd doch nicht eher gefällt wird, als bis die chemische Verbindung mit Wasser vor sich

gegangen ist, dann wird das Silbersalz gefällt, aber der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich.

Acide chlorovalerosique wird durch dieselbe Operation erhalten, welche bei der vorhergehenden Säure angeführt worden ist, aber mit dem Unterschiede, dass sie unter dem direkten Einfluss der Sonnenstrahlen vorgenommen wird. Sie ähnelt der vorhergehenden in ihren äusseren Eigenschaften so ganz, dass diese hier nicht wieder aufgezählt zu werden brauchen; aber sie verträgt + 150° und fängt erst bei einer höheren Temperatur an, unter Entwickelung von Salzsäuregas zersetzt zu werden. Sie ist eine wasserhaltige Säure, die in Wasser ausserdem noch 2 Atome basisches Wasser aufnimmt. In diesem Zustande ist sie in Wasser löslicher als die vorhergehende. Sie löst sich auch in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser gibt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, aber die Lösung in Alkohol bringt nach einer Weile einen Niederschlag damit hervor.

Diese Säure verbindet sich mit Basen und bildet damit eigenthümliche Salze, die einen scharfen bitteren Geschmack haben. Sie gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	25,2	10	25,4	17,0	10	17,6
Wasserstoff .	2,6	12	2,4	1,5	10	1,4
Chlor . . .	59,1	8	58,7	49,9	8	40,7
Sauerstoff . .	13,1	4	13,5		4	9,3
Silber . . .	—	—	—	31,6	1	31,0.

Die Säure enthielt also 1 Atom Wasser, welches im Silbersalze gegen 1 Atom Silberoxyd ausgewechselt worden ist. Dumas gibt die For-

mel $\dot{A}g + C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{10}}{Cl^{8}}O^{5}$. Diese rein empirische Formel ist die rationelle Formel der Substitutions-Theorie. Aber da die Substitutions-Theorie in Dumas's Geist, oder richtiger die Metalepsie, nichts anderes als reine Empirie ist, so können diese Formeln auch nicht von anderer Natur werden.

Offenbar scheint es zu sein, dass in den beiden hier angeführten Säuren eine organische Säure das Saure in der Verbindung ist, und dass diese Säure als Paarling ein Chlorür hat, welches in der ersteren Kohlenstoff und Wasserstoff zum Radical, und in der letzteren den Wasserstoff gegen Chlor zu einem Chlorkohlenstoff ausgetauscht hat. Aber es ist noch zu frühzeitig, die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Chlorür zu vermuthen. Ich muss im Voraus den Leser auf die Verbindungen aufmerksam machen, welche weiter unten bei den Metamorphosen des Indigo's durch Chlor beschrieben werden sollen, und die beweisen, dass wir noch weit entfernt sind, die Mannichfaltigkeit der Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor und deren chemische Eigenschaften zu ahnen.

Im Uebrigen haben sie gefunden, dass die Valeriansäure erst bei + 175° kocht und dass die ungleichen Angaben ihres Kochpunktes davon herrühren, dass sie, durch Säuren aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt, 3 Atome Wasser enthält, von denen die 2 Atome erst bei einem niedrigeren Kochpunkte weggehen, worauf $\dot{H} + C^{10}H^{18}O^{3}$ bei + 175° destillirt. Ihr Gas wiegt 3,66; berechnet danach, dass jedes Volum 1 Vol. Sauer-

stoff, 5 Vol. Wasserstoff und $2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoff enthält, fällt das Gewicht zu 3,55 aus.

Camphersäure mit Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Walter *) hat eine neue Säure entdeckt, die aus rauchender Schwefelsäure und wasserfreier Camphersäure erhalten wird. Man löst feingeriebene wasserfreie Camphersäure in rauchender Schwefelsäure auf, so lange als sich noch darin auflöst. Noch ist es eine blosse Auflösung, die durch Wasser geschieden wird. Erhitzt man sie aber, so beginnt eine heftige Gasentwickelung, die vorsichtig geleitet werden muss, wenn die Masse nicht überkochen soll. Das weggehende Gas ist reines Kohlenoxydgas, ohne Spur von schwefliger Säure und Kohlensäure. Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, tropft man die Säure in kaltes Wasser, mit der Vorsicht, dass dieses zuweilen erkalten gelassen wird, sättigt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde, filtrirt und verdunstet im luftleeren Raume zur Trockne. Das so erhaltene Salz ist *campherschwefelsaurer Baryt.* Es ist in Alkohol und Wasser leichtlöslich und wird aus keinem von beiden krystallisirt erhalten. Es gab bei der Analyse 60,0 bis 60,6 Procent schwefelsauren Baryt und beim Verbrennungsversuch:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	28,0	9	28,1
Wasserstoff	3,7	14	3,5
Sauerstoff	8,3	2	8,5
Schwefelsaure Baryterde	60,0	1	59,9.

Es besteht also aus $BaS C^9 H^{14} O^2$, und da die wasserfreie Camphersäure aus $C^{10} H^{14} O^5$ besteht,

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 38, und LXXV, p. 242.

so ist es klar, dass bei der Bildung dieser neuen Säure 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff von der Camphersäure abgeschieden worden sind, welche das Kohlenoxydgas gebildet haben, das bei der Bereitung sich entwickelt hat.

So unzweideutig alles dieses zu sein scheint, so ist doch das Verhalten für die Vertheidiger der Substitutions-Theorie nicht so. Walter beginnt seine Abhandlung mit einer Aeusserung von Dumas über die Substitution des Kohlenstoffs *) durch andere Körper, welche Walter aus dem Grunde „un passage obscure" genannt hat, weil sie sich auf die obige Entdeckung bezieht, die damals noch nicht publicirt war, und welche Dumas nicht im Voraus anzuführen die Feinheit hatte. Diese Entdeckung besteht darin, dass die neue Säure auf die Weise entsteht, dass 1 Atom Kohlenstoff aus 1 Atom Schwefelsäure Sauerstoff wegnimmt und eine Camphersäure bildet, in welcher 1 Atom Kohlenstoff, mit beibehaltenen Typus, durch 1 Atom schwefliger Säure substituirt ist, welche die Rolle des Kohlenstoffs spielt. Das Salz ist also $= \dot{B}a + {}^{SO^2}_{C^9} H^{14} O^5$.

Die Säure wird aus dem Bleisalze auf die Weise erhalten, dass man es in Wasser auflöst, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei sie krystallisirt, aber ein kleiner Theil bei der, zur Krystallisation nöthigen Concentration zersetzt wird, so dass die Krystalle durch freigewordene Schwefelsäure feucht bleiben. Wal-

*) Dies findet sich wörtlich im vorhergehenden Jahresberichte, S. 265, aufgenommen.

ter hat nicht erklärt, wie im luftleeren Raume die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt wird.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich und trocknet zu einer krystallinischen Masse ein. Enthält nach dem Eintrocknen im luftleeren Raume kein Wasser.

Das *Kalksalz* krystallisirt nicht und verliert im luftleeren Raume alles Wasser.

Das *Bleioxydsalz* ist dem Barytsalz vollkommen ähnlich und wird ebenfalls wasserfrei erhalten. Alle diese Salze wurden analysirt, wie es scheint mit vieler Sorgfalt. Sie geben einstimmig die beim Barytsalz angegebene Formel.

Wasserfreie Camphersäure, mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, gibt eine Menge Gas, welches genau aus $1/5$ Kohlensäuregas besteht; das übrige ist Kohlenoxydgas. Es destillirt ein flüchtiges Oel über, welches, über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt, einen starken, nicht unangenehmen Geruch besitzt, und aus 88,4 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff besteht, d. h. es ist eine von den vielen Verbindungen, die die Zusammensetzung des Terpenthinöls haben. Der Rückstand in der Retorte ist eine geschwärzte, wasserhaltige Phosphorsäure.

Gerbsäuren. Bekanntlich geben gewisse Gerbsäuren dunkelblaue oder schwarze Verbindungen mit Eisenoxyd, andere aber grüne. Mehrere Chemiker haben versucht, die eine Art in die andere umzuwandeln, ohne jedoch dabei ein recht befriedigendes Resultat zu erhalten. C. H. Cavallius*) hat in derselben Beziehung einige Versuche angestellt. Die

*) Privatim mitgetheilt.

eisengrünenden Säuren geben mit essigsaurem Eisenoxyd eine blaue Verbindung (Vergl. Wackenroder's Beobachtung im Jahresb. 1841, S. 299); aber ihre grüne Eisenverbindung wird auch durch einen getroffenen Zusatz von neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd, oder durch ein Alkali, selbst durch vielen Leim blau. Eine Verbindung der eisengrünenden Gerbsäure mit Bleioxyd wird durch schwefelsaures Eisenoxyd blau. Eine eisengrünende Gerbsäure wird, im Wasser gelöst und mit Eisenspähnen vermischt, nach einiger Zeit der Berührung mit Luft blau. Diese, auf die eine oder andere Weise hervorgerufene blaue Farbe geht durch zugesetzte Essigsäure in Grün über.

Wird Eichengerbsäure mit Essigsäure vermischt, so reagirt sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd grün. Wird die Essigsäure mit einer Basis gesättigt, so kommt die blaue Farbe wieder hervor. Hieraus folgt also, dass die schwarze oder grüne Reaction kein unbedingt zuverlässiges Kennzeichen der Art der Gerbsäure ist. Cavallius hebt hervor, dass Basen die Eisenoxyd-Verbindungen schwarz oder blau, und dass Säuren die schwarzen grün machen.

Quercitronsäure.

Bekanntlich hat Chevreul aus der Rinde von Morus tinctoria oder der Quercitronrinde einen gelben Farbstoff ausgezogen, den er Morin, und einen anderen, krystallisirenden farblosen, den er weisses Morin nannte. Den ersten davon hat Bolley*) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Er zieht die pulverisirte Rinde in Robiquet's Extractions-Apparate aus mit Alkohol

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXVII, p. 101.

von 0,84, bis der durchgehende nur noch eine weingelbe Farbe hat. Dazu ist die 6 fache Gewichtsmenge Alkohol erforderlich. In diesem Alkohol wird zerschnittene, wohl ausgewaschene und in Wasser aufgequollene Ochsenblase oder Hausenblase gelegt, bis sich alle darin enthaltene Gerbsäure auf die Blase niedergeschlagen hat. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und der Alkohol rein abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser vermischt und der Rest von Alkohol vollkommen daraus weggedunstet, wobei sich Tropfen von Harz abscheiden, die mit Löschpapier weggenommen werden, und gelbe krystallinische Rinden in der Flüssigkeit absetzen. Diese werden mit Wasser wohl ausgewaschen, in Alkohol wieder aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und zur neuen Krystallisirung verdunstet, was so lange wiederholt werden muss, bis die erhaltenen Krystalle beim Verbrennen keine Asche mehr zurüklassen. Bolley gibt an, dass man diese Krystalle auch bereiten könne, wenn man das Decoct der Rinde mit Kalihydrat fällt und darauf verdunstet.

Die Quercitronsäure ist ein krystallinisches Pulver (mikroscopische Rhomboëder bildend), hat eine schwefelgelbe bis tief gelbe Farbe, keinen Geruch und einen schwach bitteren Geschmack. Kann unverändert überdestillirt werden, wenn man den Zutritt der Luft abhält. Bedarf 400 Th. kochenden Wassers zur Auflösung, aber nur 4 bis 5 Th. wasserfreien Alkohol. Die Lösungen reagiren auf Lackmus schwach sauer und werden in der Luft allmälig braun durch die auf Kosten der Luft erfolgende Veränderung des Aufgelösten.

Mit Braunstein und Schwefelsäure gibt sie Ameisensäure. Sie verbindet sich mit Salzbasen und ihre löslichen Salze werden beim Verdunsten zersetzt, so dass der eingetrocknete Rückstand keine Quercitronsäure mehr enthält. Die Silbersalze geben in einer Lösung der Quercitronsäure einen braunen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit in reducirtes Silber verwandelt. In Alkohol aufgelöster Bleizucker wird gelb gefällt. Dieser Niederschlag ist in warmem Wasser theilweise löslich.

	Säure			Das in Wasser unlös. Bleisalz		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	52,89	16	52,370	33,68	16	33,80
Wasserstoff	4,81	18	4,809	3,11	16	2,76
Sauerstoff	42,30	10	42,821	26,21	9	24,80
Bleioxyd	—	—	—	37,00	1	38,55,

$= C^{16}H^{16}O^{9} + \dot{H}$ und $C^{16}H^{16}O^{9} + \dot{P}b$. Ich muss hinzufügen, dass bei den Analysen der Säure, von denen 4 angeführt worden sind, der Kohlenstoffgehalt in den drei übrigen höher ausfiel, in einer bis 53,67, und der Wasserstoffgehalt in einem Versuche bis 5,19. Werden hiermit die bedeutenden Abweichungen in dem Gehalt von Wasserstoff und Bleioxyd bei der Analyse des Bleisalzes zusammengestellt, so kann man die hier angegebene atomistische Zusammensetzung nicht als entschieden betrachten.

Pectin und Pectinsäure.

Ueber die Zusammensetzung des Pectins und der Pectinsäure habe ich im Jahresb. 1839, S. 282, die Resultate der Versuche von Mulder*) und

*) Diese Versuche finden sich ausführlich im Büllet. des Sciences physiques et nat. en Noerlande. 1838, p. 13-19.

im Jahresb. 1840, S. 410, die von Regnault angeführt. Zu diesen sind nun noch neuere von Fremy *) hinzugekommen. In seiner Abhandlung werden nicht weniger als 6 Analysen des Pectins und der damit isomerischen Pectinsäuren (unter denen sich eine neue von ihm entdeckte befindet) angeführt, die alle unter sich vortrefflich übereinstimmen, aber von denen von Mulder und Regnault abweichen. Zur Vergleichung will ich hier die Resultate von allen mittheilen:

	Mulder			Regnault			Fremy		
	Gefund.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	46,198	45,36	12	45,47	43,577	11	33,61	43,5	24	43,20
Wasserstoff	5,352	4,98	16	4,95	4,423	14	4,53	5,2	34	5,02
Sauerstoff	49,450	48,66	10	49,58	52,000	10	51,86	51,3	22	51,78.

Die Unterschiede bestehen hier zunächst darin, dass Fremy das Atomgewicht verdoppelt hat. Dann hat Regnault zu wenig Wasserstoff erhalten. Mulder hat ausgemittelt, dass dies von dem Umstande herrührt, dass er zum Trocknen eine zu hohe Temperatur angewändt habe, ungefähr + 150°, wobei die Verbindungen anfangen gelb zu werden. Endlich hat Mulder bei 14 Analysen des Pectins aus verschiedenen Pflanzen beinahe 2 Proc. Kohlenstoff mehr erhalten, als Fremy. Es bleibt immer noch übrig aufzuklären, warum der eine stets ungefähr 43,5 und der andere stets mehr als 45 Proc. Kohlenstoff erhalten hat. Hat Fremy zu wenig erhalten, so ist sein Sauerstoffgehalt zu gross, hat Mulder zu viel bekommen, so ist dessen Sauerstoffgehalt zu gering. Ohne erneuerte Versuche kann dieser

*) Journ. de Pharmacie, XXVI, p. 568.

Punkt nicht bestimmt oder die Formel für die Zusammensetzung des Pectins als richtig bekannt angesehen werden.

In Rücksicht auf die Frage, ob das Atom des Pectins 12 oder 24 Atome Kohlenstoff enthält, so dürfte dies schwieriger zu entscheiden sein; aber es kann eine grosse Wahrscheinlichkeit darin liegen, dass eine so leicht verwandelbare Substanz ein grosses Atomgewicht habe und aus vielen einfachen Atomen bestehe. Die Körper, welche aus einer geringeren Anzahl elementarer Atome bestehen, erleiden weit weniger leicht Metamorphosen.

Fremy hat das Studium der Verwandlungen des Pectins zur eigentlichen Hauptsache seiner Versuche gemacht. Er hat das Pectin aus Aepfelsaft dargestellt, der zur Abscheidung des Albumins gekocht wurde. Der filtrirte Saft wurde mit Alkohol vermischt, der das Pectin ausfällte, welches auf ein Filtrum genommen, ausgepresst, in Wasser wieder aufgelöst und aus dieser Lösung aufs Neue durch Alkohol gefällt wurde. Dies wurde mehrere Male wiederholt, bis alle fremden Stoffe abgeschieden waren. Fremy gibt davon folgende Eigenschaften an: Es ist weiss, geschmacklos, in Wasser auflöslich, in Alkohol unlöslich, trocknet zu durchscheinenden Blättern ein, riecht beim Verbrennen nach Brenzweinsäure. Seine Lösung in Wasser reagirt nicht sauer und kann wie eine Gummilösung sehr schleimig erhalten werden; sie gelatinirt jedoch nicht, wenn das Albumin abgeschieden worden ist, aber sie bekommt diese Eigenschaft, wenn man sie mit Albumin, selbst im coagulirten Zustande ver-

mischt. Eine Lösung von Pectin wird durch eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd nicht gefällt; (wie sie sich gegen basisches verhält, ist nicht angegeben). Wird das Gemisch dann einige Tage stehen gelassen, so fällt allmälig eine gelatinöse Verbindung nieder. Lässt man die Pectinlösung ohne Beimischung von Bleisalz eben so lange stehen und setzt dann Bleisalz zu, so erhält man einen Niederschlag. Wird die Pectinlösung eine Stunde lang gekocht, so entsteht ein Niederschlag, geschieht das Kochen zwei Stunden lang, so erhält man einen reichlicheren Niederschlag, nach mehreren Stunden wird der Niederschlag noch reichlicher, und das Gefällte enthält in derselben Verbindung mehr Basis.

Das Pectin ist also bei seiner ersten Ausziehung ein indifferenter Körper, der durch Auflösen in Wasser allmälig aus diesem Zustande austritt und noch schneller durch Kochen mit Wasser. In dem Maase, wie er weniger indifferent wird, wird seine Sättigungscapacität grösser, und diese endigt damit, dass 100 Th. Pectin sich mit 32,63 Th. Bleioxyd verbinden, dessen Sauerstoff $\frac{1}{22}$ von dem des Pectins beträgt, d. h. die Verbindung besteht aus 1 Atom von jedem Bestandtheil. Wird die Pectinlösung dann mit basischem essigsaurem Bleioxyd gefällt, so erhält man einen Niederschlag, worin 100 Th. Pectin mit 97,7 Th. Bleioxyd verbunden sind, was auf 1 Atom Pectin 3 Atome Bleioxyd beträgt (Fremy gibt unrichtig 2 Atome Bleioxyd an). Bei den Versuchen über die Verbindungen des Pectins mit Bleioxyd, die Fremy anführt, fand er 100 Th. Pectin mit 18,6 19,8, 28,6, 29,5, 97,7 und 98,04 Th. Bleioxyd

verbunden. In dieser Reihe fehlt gerade die wesentliche Zahl 32,63, wo 1 Atom von jedem sich verbunden hat, was nur hypothetisch angenommen worden zu sein scheint. Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Pectins finden sich also darunter nicht. Dagegen stimmt die am meisten gesättigte Verbindung mit Mulder's Formel gut überein, nach welcher das Pectin darin 7 Mal so viel Sauerstoff enthält als das Bleioxyd, während nach Fremy's Formel der Sauerstoff in dem ersteren 7,39 Mal soviel, als in dem letzteren beträgt.

Man hat vermuthet, dass das Pectin durch Säuren in Traubenzucker verwandelt werde, aber Fremy hat gefunden, dass dies nicht stattfindet. Durch Salpetersäure wird es in Zuckersäure und, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure angewendet wird, in Schleimsäure verwandelt.

Pectinsäure.

Bekanntlich verwandelt sich das Pectin, wenn es mit schwacher Kalilauge oder Kalkwasser bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt und dann aufgekocht wird, in Pectinsäure, die sich von dem Pectin dadurch unterscheidet, dass sie in Wasser unlöslich ist und durch eine Säure in Gestalt einer Gallert ausgefällt werden kann. Mulder's und Fremy's Versuche haben gezeigt, dass sie dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das Pectin.

Fremy hat sie mit Silberoxyd und mit Bleioxyd verbunden. 100 Theile Pectinsäure verbanden sich mit 58,216 und mit 58,04 Th. Silberoxyd. Er fand, dass sich die Sättigungscapacität der Pectinsäure durch Kochen eben so verändert, wie die des Pectins. In den verschiedenen

Verbindungen, welche er auf diese Weise durch ungleich langes Kochen hervorbrachte, waren 100 Theile Pectinsäure mit 44,02, 44,146, 55,10, 72,10 und 72,12 Th. Bleioxyd verbunden. Berechnet man den Sauerstoff in der Quantität von Basis, die sich mit 100 Theilen Pectinsäure verbunden hat, so beträgt er in dem Silberoxyde = 4,01 und in dem Bleioxyde = 3,17, 3,95 und 5,17. Vergleicht man diese Zahlen mit dem Sauerstoffgehalt der Säure nach der Rechnung, so stösst man auf solche Abweichungen von wahrscheinlichen Verhältnissen, wie z. B. $^1/_{13}$, $^1/_{16}$ und $^1/_{10}$ von dem Sauerstoff der Säure, und von diesen ist nur das letztere einigermaassen genau. Enthält das Atom der Säure 22 Atome Sauerstoff, so nimmt es in 1 Atom von der damit verbundenen Basis 2,35 Sauerstoff auf und alle ihre höheren Verbindungen müssen dann Multiplen von $1^1/_2$, 2, 3, u. s. w. entsprechen, d. h. = 3,525, 4,7 und 7,05 Sauerstoff in der Base. Daraus sieht man leicht ein, dass aus diesen Analysen über das Atomgewicht der Pectinsäure nichts geschlossen werden kann. Zieht man dagegen die Versuche von Mulder in Betrachtung, so findet man überall Uebereinstimmungen, welche also wirklich gefunden werden müssen, wenn man sich die Mühe gibt, sie aufzusuchen.

Metapectinsäure.

Fremy hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass sich die Pectinsäure wenn man sie in einem grossen Ueberschuss von kaustischem Kali auflöst und die Lösung lange kocht, oder wenn man sie mit einer etwas verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, in eine starke, in Wasser lösliche, selbst zerfliess-

liche Säure verwandelt, welche er *Metapectinsäure* genannt hat, aus dem Grunde, weil sie absolut dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht hat, wie Pectin und Pectinsäure.

Sie wird erhalten, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt und dann mit essigsaurem Bleioxyd fällt. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der Schwefelsäure wird sie durch Sättigung mit kohlensaurer Baryterde erhalten, wenn man dann aus der filtrirten Lösung des Barytsalzes den Baryt genau durch Schwefelsäure ausfällt.

Diese neue Säure krystallisirt nicht, schmeckt scharf sauer, wird bei der trocknen Destillation zerstört, löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol, und gibt mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde und Kalkerde leichtlösliche Salze, die nicht krystallisiren. Sie sind nicht weiter beschrieben. Die Säure ist der Aepfelsäure so ähnlich, dass Fremy sie anfänglich für Aepfelsäure hielt. Bei seinen Versuchen über ihre Verbindungen mit Bleioxyd wurden 100 Theile Säure verbunden gefunden mit 87,72, 88,18, 144,7 und 155,35 Th. Bleioxyd, entsprechend den Sauerstoffgehalten 6,290, 6,324, 10,376 und 11,14; es ist also klar, dass auch diese Resultate keinen Begriff von der Sättigungscapacität dieser Säure geben. Eine einzige darunter, die dritte in der Reihe, stimmt jedoch genau mit 1 Atom Säure und 5 Atomen Bleioxyd überein.

Auf den Grund dieser Thatsachen stellt Fremy seine Ansicht von der Natur des Pectins und dieser

Säuren auf. Sie bestehen alle aus $C^{24}H^{34}O^{22}$, durch Einwirkung von Kochen verwandelt sich das indifferente Pectin in das nicht indifferente, welches aus $C^{24}H^{34}O^{22} + \dot{H}$ besteht, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt wird. Mulder hat jedoch gezeigt, dass weder das Pectin noch die Pectinsäure in trockner Gestalt chemisch gebundenes Wasser enthalten, und Fremy hat durch Versuche nicht die entsprechende Verbindung mit einer Basis dargestellt. Die Pectinsäure hat eine doppelte Sättigungscapacität erhalten und ist $= C^{24}H^{34}O^{22} + 2\dot{H}$, worin die beiden Wasseratome durch 2 Atome Basis ersetzt werden; aber kein einziger Versuch von Fremy mit den Salzen von Silber und Blei stimmt damit überein. Die Pectinsäure ist nach ihm eine zweibasische Säure.

Die Metapectinsäure ist fünfbasisch und besteht aus $C^{24}H^{34}O^{22} + 5\dot{H}$, welche 5 Wasseratome gegen 5 Atome Basis ausgewechselt werden können. Aber kein einziger von den Versuchen stimmt damit überein. Man muss es also bedauern, dass der analytische Theil dieser im Uebrigen sehr interessanten Arbeit nicht mit der Sorgfalt ausgeführt worden ist, dass sie zu einem bestimmten Resultate führen könnte.

Bei Betrachtung der Metamorphosen des Pectins will es scheinen, als wäre das Atomgewicht des Pectins sehr hoch und dieser Stoff indifferent. Durch anhaltende Einwirkung von Wasser wird es auf eine solche Weise metamorphosirt, dass es in Atome von gleicher relativer Zusammensetzung

zerfällt, die eine Verwandtschaft zu Basen äussern. Die Sättigung mit Alkalien theilt diese auf gleiche Weise weiter, und das Kochen mit einem Ueberschuss davon gibt einen Körper, in welchem die Anzahl von einfachen Atomen noch geringer und folglich die Sättigungscapacität grösser ist. Aber hierzu ist nothwendig erforderlich, dass die Atomen-Anzahl der einfachen Bestandtheile zwei Mal theilbar ist, oder doch, dass sich die Wasserstoffatome bei der Theilung auf Kosten der Luft oxydiren, so dass die relative Anzahl von Wasserstoffatomen in der Metapectinsäure verändert ist.

Fremy hat im Uebrigen gezeigt, dass das Pectin nicht in unreifen Früchten enthalten ist, und in reifen Früchten hauptsächlich erst nach vorhergehendem Kochen. Werden unreife Kirschen mit Wasser zerrieben und das Wasser wieder abfiltrirt, so enthält dieses kein Pectin. Wird der ausgewaschene unlösliche Rückstand mit Wasser, dem man ein wenig Säure zugesetzt hat, z. B. Schwefelsäure, Weinsäure, u. s. w., gekocht, so wird das Wasser nach einer Weile schleimig und es enthält dann sehr viel Pectin aufgelöst. Die Behandlung der unreifen Stachelbeeren mit verdünnter Schwefelsäure ist eine vortheilhafte Methode, reines Pectin in Menge darzustellen, wenn man hernach die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt wieder ausfällt. Aber er hat es unentschieden gelassen, ob das Pectin dabei aus einem Stoff, der noch nicht Pectin ist, gebildet werde, oder ob diese Substanz eine unlösliche Verbindung des Pectins mit Kalkerde ist, die sich durch Kochen mit Säure zersetzt, wobei das Pectin löslich wird, denn er fand die

saure Flüssigkeit kalkhaltig. Dies hat auch früher Mulder angegeben.

Fette Säuren. Die fetten Säuren gehören gewiss zu den wichtigsten Körpern in der organischen Chemie. Ich habe in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte Gelegenheit gehabt, die Untersuchungen anzuführen, deren Gegenstand sie waren, und bei welchen es sich gezeigt hat, dass unsere Kenntnisse von ihrer genauen Zusammensetzung noch mit Unsicherheiten behaftet seien. Liebig hat sich das grosse Verdienst erworben unsere Kenntnisse in dieser Beziehung auf einen sichereren Fuss zu bringen, indem er mehrere jüngere Chemiker, die unter seiner Leitung bei ihm arbeiteten, veranlasste, eine Untersuchung über die Zusammensetzung der fetten Säuren und über die Metamorphosen derselben durchzuführen; denn man kann in der Kenntniss der Zusammensetzung nicht sicher sein, wenn sie nicht mit den Metamorphosen übereinstimmt und diese richtig erklärt.

Talgsäure. Redtenbacher*) hat die Talgsäure studirt. Sie wurde aus der im Grossen zur Lichterfabrikation dargestellten krystallisirten Säure bereitet, durch Auflösen und Umkrystallisiren in Alkohol, bis die erhaltene Säure einen Schmelzpunkt von + 70° hatte. Sie enthält wenig oder keine Margarinsäure, und ihre leichtere Schmelzbarkeit im gewöhnlichen Zustande scheint hauptsächlich von einem Rückhalt von Oelsäure herzurühren. Sie wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt.

*) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXV, p. 46.

	Gefunden							Atome	Berechnet
	1	2	3	4	5	6	7		
Kohlenstoff	76,53	76,40	76,93	76,82	76,64	76,57	76,79	68	77,04
Wasserstoff	12,95	12,75	13,13	12,95	12,96	12,64	12,67	136	12,58
Sauerstoff.	10,52	10,85	9,94	10,23	10,49	10,79	10,54	7	10,38.

Das durch doppelte Zersetzung des in Alkohol aufgelösten talgsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd bereitete Silbersalz wurde auch analysirt und gab:

	1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	54,90	55,12	55,04	68	55,15
Wasserstoff .	9,01	9,03	8,99	132	8,74
Sauerstoff . .	5,36	5,12	5,24	5	5,31
Silberoxyd .	30,73	30,73	30,73	2	30,80.

Die krystallisirte Talgsäure ist also $= 2\dot{H} + C^{68}H^{152}O^{5}$ und das Silbersalz $= 2\dot{A}g + C^{68}H^{152}O^{5}$. die wasserfreie Säure besteht dann in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff . .	79,70
Wasserstoff . .	12,63
Sauerstoff . . .	7,67

Atomgewicht = 6521, 2. Sättigungscapacität = 3,068. Diese Zahlen unterscheiden sich von denen, welche aus der früher angenommenen Formel $= C^{70}H^{154}O^{7}$ folgen, nur in den Tausendtheilen. Ich werde ausserdem bei der Margarinsäure einige Bedenken in Betreff der Anzahl der Wasserstoffatome anführen. Wahrscheinlich sind Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten vorhanden.

Redtenbacher hat ausserdem mit vollkommen gleicher Uebereinstimmung die Verbrennungs-Analysen des talgsauren Natrons und talgsauren Bleioxyds gemacht.

Chevreul fand, dass sich die Talgsäure überdestilliren lässt, unter Entwickelung von ein wenig Wasser und Kohlensäuregas, und dass das krystallinisch erstarrte Destillat der Talgsäure so vollkommen ähnlich ist, dass er es dafür halten zu können glaubte. Redtenbacher hat eine ähnliche Erfahrung gemacht, aber er hat das Product analysirt und dessen Zusammensetzung mit der der Talgsäure ganz gleich gefunden, nur war darin ½ Procent Wasserstoff weniger enthalten. Das Destillat war eine fette Säure; sie wurde mit Natron gesättigt, das Salz getrocknet und darauf mit Aether behandelt, worin es sich fast ganz unlöslich zeigte; der Aether zog daraus einen nicht verseiften Körper aus; der sich bei der Verdunstung des Aethers in paraffinähnlichen Krystallen absetzte; die Mutterlauge enthielt ausserdem ein flüchtiges Brandöl.

Aus dem mit Aether extrahirten Salze wurde die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag zwischen + 60° und + 61°. Bei der Analyse stellte sich dafür vollkommen dieselbe Zusammensetzung heraus, welche weiter unten als der Margarinsäure angehörig vorkommen wird. Sie war wasserhaltige Margarinsäure $= \dot{H} + C^{34}H^{66}O^{3}$, oder die krystallinische Säure aus Menschenfett, welche der höchste Oxydationsgrad des gemeinschaftlichen Radicals ist, und wovon 2 Atome entstehen, wenn 1 Atom Talgsäure sich mit 1 Atom Sauerstoff verbindet.

Der krystallinische, in Aether gelöste Körper wurde am besten auf die Weise rein erhalten, dass das erwähnte Natronsalz zunächst durch Chlorcalcium zersetzt und das gewaschene und

getrocknete Kalksalz dann mit Aether digerirt wurde. Nach erneuerten Umkrystallisirungen aus Aether bildete er weisse perlmutterglänzende Krystallschuppen, die bei + 77° schmolzen und nach dem Erkalten durchscheinend, hart und spröde waren. Bei der Analyse wurden sie aus $C^{35}H^{66}O$ zusammengesetzt gefunden, mit einem Wort, sie waren Margaron, oder derselbe Körper, welcher durch Destillation der Margarinsäure mit einem Ueberschuss von Kalk erhalten wird.

Das flüchtige Oel blieb mit Margaron verunreinigt nach der Verdunstung des Aether-Rückstandes zurück und wurde durch fractionirte Destillation gereinigt. Bei der Analyse wurde es bestehend gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,15	85,12	1	85,96
Wasserstoff . .	14,08	14,18	2	14,04.
	99,23	99,30.		

Es war also einer von den vielen öläbnlichen Körpern, die aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Redtenbacher vermuthet, dass er identisch sei mit Cetin oder Aethalol, welches durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten wird. Man hat aber vielmehr Grund zu vermuthen, dass er das Radical der Talgsäure sei = 34 C + 68 H. Woraus hervorgeht, dass aus 4 Atomen Talgsäure entstanden sind:

6 Atome wasserhaltige Margarins.	= 204 C	+ 408 H	+ 24 O
1 Atom Margaron	= 33 C	+ 66 H	+ 1 O
1 Atom Wasser	=	2 H	+ 1 O
1 Atom Kohlensäure	= 1 C		+ 2 O
Polymerisches CH	= 34 C	+ 68 H	
4 Atome wasserhaltige Talgsäure	= 272 C	+ 544 H	+ 28 O.

Redtenbacher schlägt vor, das Radical in diesen beiden Säuren *Margaryl*, die Margarinsäure *Margarylsäure* und die Talgsäure *Untermargarylsäure* zu nennen. Der letzte Name ist ein wenig lang, aber er ist völlig wissenschaftlich consequent.

Er hat dabei die interessante Bemerkung gemacht, dass das Margaron auch wohl $C^{34}H^{66}O$ sein könnte, d. h. dass es 1 Atom Kohlenstoff mehr enthalte als vorhin angeführt worden ist, und *Margaryloxyd* sei, in welchem Fall auch die oben angeführte Metamorphose leichter erklärt wird, denn man erhält dann aus 2 Atomen Talgsäure 3 Atome Margarinsäure auf folgende Weise:

3 Atome wasserhaltige Margarinsäure	= 102C	+ 204H	+ 12O
1 Atom Margaron	= 34C	+ 66H	+ 1O
1 Atom Wasser	=	2H	+ 1O
2 Atome wasserhaltige Talgsäure .	= 136C	+ 272H	+ 14O,

und wenn bei dieser Destillation auch Margarinsäure zersetzt wird, auf folgende Weise:

1 Atom Margaron	= 34C	+ 66H	+ 1O
2 Atome Kohlensäure	= 2C		+ 4O
1 Atom Wasser	=	2H	+ 1O
Polymerisches CH	= 32C	+ 64H	
2 Atome wasserhaltige Margarinsäure	= 68C	+ 132H	+ 6O,

so hat man die Entstehung aller dieser Producte erklärt, wobei in diesen Metamorphosen ein Theil des Radicals bald höher oxydirt wird auf Kosten eines anderen Theils (bei der Destillation der Talgsäure), bald entweder ganz reducirt oder auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht, dadurch, dass ein sehr kleiner Theil von seinen Bestandtheilen sich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Che-

vreul bestimmte die Quantität von Kohlensäure, die bei der Destillation der Talgsäure entsteht, nämlich zu $\frac{8}{1000}$ vom Gewicht der Säure, was viel zu gering ist, um der zuerst angeführten Exposition zu entsprechen, und also keine nothwendige Folge der Metamorphose der Talgsäure zu sein scheint, sondern durch die zufällige und gleichzeitige Zersetzung der neugebildeten Margarinsäure entstanden sein muss.

Margarinsäure.

F. Varrentrapp *) hat die Margarinsäure studirt, so wie sie durch Destillation von Fett, Ochsentalg, Schweinefett, Baumöl und aus der bei der Stearinlichter-Fabrikation ausgepressten Oelsäure erhalten wird. Sie ist in allen dieselbe. Die Destillation geschieht ziemlich leicht; man erhitzt das Oel so schnell wie möglich bis nahe zum Sieden und erhält es in dieser Temperatur, dadurch dass man das Feuer vermindert. Im Anfange geht ein wenig Wasser weg, welches auf Kosten der Bestandtheile der Säure gebildet wird, aber nichts Gasförmiges. Darauf kann das Oel rasch gekocht werden, ohne Gefahr, dass es übersteige, wenn man nur berechnet hat, gehörigen Kochraum zu haben, da das Oel bei dieser Temperatur ungefähr 3/4 von seinem ursprünglichen Volum zugenommen hat.

Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen und es ist gut, das Gas durch einen woulfischen Apparat zu leiten, der abgekühlt erhalten wird, um darin flüchtigere Destillations-Producte zu condensiren.

Das in der Vorlage condensirte hat eine but-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 65.

terartige Consistenz; es wird stark gepresst, um alles Flüssige daraus abzuscheiden. Dann wird die Säure mehrere Male in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt. Jetzt wird sie in einer grösseren Menge von einer Lauge von kohlensaurem Natron aufgelöst, als zur Lösung der Säure erforderlich ist, und aus dieser Lösung mit einer Lösung von Chlorcalcium gefällt. Das Kalksalz wird dadurch mit kohlensaurem Kalk vermischt, der eher nützlich ist als schadet. Das Kalksalz wird gewaschen, getrocknet und mit wasserfreiem Aether behandelt. In wasserhaltigem Aether quillt es auf, so dass es nicht wieder abgeschieden werden kann. Der Aether zieht aus dem Kalksalze die vorhin erwähnten Destillations-Producte. Die Margarinsäure, welche dann mit Salzsäure aus dem Kalksalze abgeschieden wird, hat ihren Schmelzpunkt bei + 60°, welcher der völlig reinen Margarinsäure angehört.

Mit der so gereinigten Säure wurden 7 Verbrennungs-Analysen gemacht und diese gaben:

	1	2	3	4	5	6	7	At.	Ber.
Kohlenstoff	75,35	75,43	75,87	75,64	75,66	75,65	75,85	34	75,92
Wasserstoff	12,33	12,70	12,22	12,86	12,69	12,66	12,42	68	12,39
Sauerstoff	12,32	11,87	11,91	11,49	11,66	11,69	11,73	4	11,69

$= \dot{H} + C^{34}H^{66}O^{3}$. Die wasserfreie Säure besteht aus 78,50 Kohlenstoff, 12,44 Wasserstoff und 9,06 Sauerstoff. Ihr Atom wiegt 3310,6. Ihre Sättigungscapacität = 3,02. Ueberblickt man sowohl diese Analysen als auch die vorhergehenden von der Talgsäure, so zeigt sich in beiden ein grosser Ueberschuss an Wasserstoff. Wenn dieser von Wasser herkommt, so ist er mit einem Ueberschuss von Sauerstoff begleitet. Dies ist hier

nicht der Fall. Wahrscheinlich ist es, dass diese Säuren mehr Wasserstoff enthalten, als die Formel angibt, und dass das Radical = $C^{34}H^{68}$ ist. Dies gibt folgende Resultate:

	Wasserhaltige Talgsäure	Wasserhaltige Margarinsäure
Kohlenstoff	76,761	75,644
Wasserstoff	12,902	12,713
Sauerstoff .	10,337	11,643.

Diese stimmen vollkommen so gut mit den Analysen überein, wie die oben angenommenen anderen Atomenzahlen, wir wissen also noch nicht mit völliger Gewissheit welche die richtigen sind.

Die Analyse und der Wassergehalt der Säure wurden ausserdem durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt, welches zusammengesetzt gefunden wurde nach der Formel $\dot{A}g + C^{34}H^{66}O^{3}$. Die Verbrennungs-Analysen des Natron- und des Bleisalzes gaben ebenfalls völlig übereinstimmende Resultate.

Als margarinsaures Bleioxyd einige Tage lang bei gelinder Wärme in einer Auflösung von basischem essigsauren Bleioxyd liegen gelassen wurde, fiel das vorher leichte und voluminöse Pulver zusammen, es wurde schwer und schmolz nicht mehr in kochendem Wasser. Bei der Destillation dieses Salzes mit wenig Alkohol und Schwefelsäure ging mit dem Alkohol Essigäther über, woraus sich zeigt, dass es auch essigsaures Bleioxyd enthielt. Durch Verbrennung analysirt zeigte es sich nach der Formel $\dot{P}b^{2}\overline{Mr} + \dot{P}b^{3}\overline{Mr} + \dot{P}b^{3}\overline{A}$, worin $\overline{Mr}$ 1 Atom Margarinsäure bedeutet, zusammengesetzt *).

*) Um sich zu überzeugen, dass auch andere Bleisalze

Da es nicht entschieden war, dass Margarinsäure aus Menschenfett und Baumöl identisch sind mit der auf die vorhin angeführte Weise bereiteten, so wurden mit der ersteren 4 und mit der letzteren 3 Analysen angestellt, welche aber mit den vorhin angeführten so übereinstimmten, dass ich es für ganz überflüssig halte, die dabei erhaltenen Zahlen hier aufzunehmen.

Varrentrapp hat ebenfalls das bei der Destillation erhaltene Margaron analysirt. Ich stelle hier seine Resultate mit denen von Redtenbacher zusammen:

	Redtenbacher			Varrentrapp		At.	Berech.	At.	Berech.
Kohlenstoff	83,72	83,86	83,18	82,98	82,94	34	83,212	33	83,13
Wasserstoff	13,90	13,87	13,82	13,78	13,81	68	13,586	66	13,57
Sauerstoff	2,38	2,27	3,00	3,24	3,25	1	3,202	1	3,30.

Man sieht, dass diese Analysen zu beiden Atomverhältnissen passen, indem der Unterschied zwischen dem Resultat der Formeln nicht grösser ist, als gewöhnliche Beobachtungsfehler.

Varrentrapp hat ferner das flüchtige Oel analysirt, welches Aether aus dem, auf die vorhin erwähnte Weise bereiteten margarinsauren Natron ausser dem Margaron auszieht. Es bestand aus 83,98 Kohlenstoff, 13,81 Wasserstoff und 2,69 Sauerstoff. Es wurde als nicht völlig rein, sondern als margaronhaltig betrachtet.

Redtenbacher *) erhielt einen krystallinischen Körper von fast gleicher Zusammensetzung,

ähnliche Verbindungen bilden können, digerirte er benzoësaures Bleioxyd mit Bleiessig und analysirte die erhaltene Verbindung. Sie wurde bestehend gefunden aus $\dot{P}b^{5}\overline{B}z + \dot{P}b^{2}\overline{A}$.

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 59.

als er reine Talgsäure mit Kalk destillirte. Der Schmelzpunkt war = + 87° und seine Zusammensetzung = 83,77 Kohlenstoff, 13,81 Wasserstoff und 2,42 Sauerstoff.

Oelsäure.

Varrentrapp *) hat ferner die Oelsäure analysirt, wozu er sowohl die anwandte, welche aus Mandelöl erhalten wird, als auch die, welche bei der Bereitung der Stearinlichter abfällt.

Das Mandelöl wurde mit Kalihydrat verseift und die Seife durch Salzsäure zersetzt. Die fetten Säuren wurden darauf mit Bleioxyd vermischt und im Wasserbade mehrere Stunden lang digerirt. Auf das so erhaltene Gemisch von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd wurde Aether gegossen und dieser damit ohne Erwärmung stehen gelassen. Der Aether löst in der Kälte nicht margarinsaures Bleioxyd, und zersetzt das ölsaure Bleioxyd auf die Weise, dass sich ein saures Bleioxydsalz auflöst und ein basisches mit dem margarinsauren Bleioxyd zurückbleibt. Er fand es nicht erforderlich, so viel Bleioxyd zuzusetzen, dass sich die ganze Quantität Oelsäure damit verband, weil sich die Margarinsäure vorzugsweise damit verbindet und abscheidet.

Die Aetherlösung wurde mit einer gleichen Volummenge Wassers, welches mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt worden war, vermischt und damit umgeschüttelt, bis das Bleioxyd sich mit der Säure verbunden hatte. Das Chlorblei fiel dabei zu Boden und die Lösung der Oelsäure in Aether schwamm bleifrei oben auf.

Filtrirt und im Wasserbade bis zur völligen

*) Annal. der Chemie und Pharmac. XXXV, p. 196.

Verdunstung des Aethers destillirt, blieb die Oelsäure in Gestalt eines hellgelben Oels zurück. Durch erneuerte Behandlung mit Bleioxyd, Aether und Salzsäure überzeugte er sich, dass sie schon bei der ersten Behandlung von Margarinsäure befreit worden war.

Die Oelsäure aus Ochsentalg ist braun und die aus Mandelöl wird, auf diese Weise behandelt, fast eben so stark gefärbt. Aber sie kann von diesem Farbstoff befreit werden, wenn man sie mit Alkali verbindet und aus der Lösung durch Kochsalz, dem man ein wenig kohlensaures Alkali zugesetzt hat, ausfällt, wobei der Farbstoff ausgezogen wird. Die abgeschiedene Seife wird wieder in Wasser aufgelöst und ausgefällt. Dies wird noch so oft wiederholt, bis sie ganz weiss geworden ist. Die Oelsäure wird dann aus der Lösung durch Weinsäure abgeschieden, weil sie durch Mineralsäuren leicht wieder gefärbt wird. Im Allgemeinen hat Varrentrapp gefunden, dass sie durch verdünnte Mineralsäuren bald verändert und gefärbt wird, und dass sie nicht das Geringste von einer concentrirten Säure verträgt, ohne braun zu werden. Mit Weinsäure hat man ausserdem den Vortheil, dass die Seife nicht durch weinsaures Natron ausgefällt wird, und dass man also nicht zweifach ölsaures Alkali in der Oelsäure aufgelöst erhält, was bei Salzsäure schwierig zu vermeiden ist.

Er hat analysirt die Oelsäure aus Ochsentalg und aus Mandelöl, so wie auch eine Probe von der, welche wieder abgeschieden worden war, nachdem sie sich in mehreren Verbindungen befunden hatte, z. B. mit Alkali, Baryt, Aethyl-

oxyd, u. s. w., und fand sie immer gleich zusammengesetzt. Es wurden 10 Analysen angestellt, von denen ich hier einige, ohne Auswahl anführen will:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	76,73	76,35	77,18	44	77,10
Wasserstoff .	11,89	12,06	11,74	80	11,44
Sauerstoff. .	11,38	11,59	11,08	5	11,46.

Offenbar zeigt sich auch hier derselbe Ueberschuss an Wasserstoff, wie bei den Analysen der anderen fetten Säuren, ohne den entsprechenden Ueberschuss an Sauerstoff, und das analytische Resultat stimmt besser mit einer der folgenden Berechnungen überein:

	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	44	76,89	44	76,655
Wasserstoff .	82	11,69	84	11,957
Sauerstoff . .	5	11,42	5	11,398

Diese Unsicherheit verschwindet auch nicht bei der Analyse des Barytsalzes, des einzigen Salzes, welches so stabil gefunden wurde, dass es zu diesem Zweck angewandt werden konnte. Das Silbersalz verträgt nicht das Trocknen ohne braun zu werden.

Das Barytsalz wurde auf die Weise analysirt, dass er zunächst bestimmte, wie viel kohlensaure Baryterde daraus gebildet wird. Es ist nicht angegeben worden, ob dieses durch Verbrennung geschah. Es wäre immer sicherer gewesen, die Baryterde als schwefelsaure zu wiegen. Der Barytgehalt des Barytsalzes fiel bei 8 Analysen nach Procenten zu 18,06, 18,31, 18,24, 18,12, 18,20, 18,47, 17,95 und 18,03 aus.

Der Verbrennungsversuch, bei dem man ver-

muthen muss, dass die in der Baryterde zurückgehaltene Kohlensäure mit in Berechnung gezogen worden ist, wiewohl dies nicht angeführt wird, gab folgendes Resultat:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	64,52	64,58	44	64,59	44	64,437
Wasserstoff .	9,42	9,59	78	9,35	80	9,564
Sauerstoff . .	7,72	7,49	4	7,68	4	7,664
Baryterde . .	18,34	18,34	1	18,38	1	18,345.

Um noch ein analytisches Resultat von einer Oelsäure-Verbindung zu bekommen, bereitete und analysirte er ölsaures Aethyloxyd. Davon wurden 4 Analysen angestellt, die folgende Resultate gaben:

	1	2	3	4	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,95	77,99	77,97	77,80	48	77,76	48	77,58
Wasserstoff	11,81	11,95	11,93	12,09	88	11,64	90	11,87
Sauerstoff	10,24	10,06	10,10	10,11	5	10,60	5	10,53.

Diese Aetherart besteht aus 1 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Oelsäure, die Summe der einfachen Atome wird in der aufgestellten Atomzahl ausgedrückt, nach welcher die Säure 78 oder 80 Atome Wasserstoff enthält. Man sieht, dass sie beide gleich gut den analytischen Resultaten entsprechen. Die Formel $C^{44}H^{78}O^{4}$ hat das für sich, dass der Kohlenstoffgehalt der Analyse dem berechneten Resultat etwas näher kommt. Dagegen entfernt sich der Wasserstoffgehalt von dem berechneten Resultat um 0,15 bis 0,45 von 1 Procent Wasserstoff, welchen die Analyse mehr gegeben hat. Man ist gewohnt, diese Ueberschüsse im Wasserstoffgehalt nicht in Rechnung zu bringen, weil, sagt man, sie so leicht von ein wenig zurückgebliebenem Wasser herrühren; aber so oft dies

der Fall ist, hat man einen 8 Mal so grossen Ueberschuss im Sauerstoffgehalt. Findet dies nicht statt, wie es hier der Fall ist, so hat der Wasserstoff der Verbindung angehört und die Formel muss mit der Analyse so nahe übereinstimmen, dass der Ueberschuss nicht die Grösse von gewöhnlichen Beobachtungsfehlern übersteigt. Aus allem diesem erhellet, dass der Wasserstoffgehalt in der Oelsäure noch nicht als mit Sicherheit bekannt angesehen werden kann, und die Säure ist wahrscheinlicher $= C^{44} H^{80} O^4$, als, wie sie Varrentrapp berechnet, $= C^{44} H^{78} O^4$. Im ersteren Falle ist ihr Atomgewicht = 4262,32, und im letzteren = 4249,84. Die Sättigungscapacität 2,346 bis 2,35. Die procentische Zusammensetzung nach diesen Formeln ist:

	$C^{44} H^{80} O^4$	$C^{44} H^{78} O^4$
Kohlenstoff . .	78,903	79,13
Wasserstoff . .	11,712	11,45
Sauerstoff . . .	9,385	9,42.

Natürlicher Weise fällt diese Unsicherheit nicht dem Experimentator zur Last, er scheint seine Untersuchung mit vieler Sorgfalt ausgeführt und keine Mühe gespart zu haben. Der Fehler liegt darin, dass die analytische Methode nicht gestattet, mit Sicherheit näher zu kommen.

Das Resultat dieser Untersuchung zeigt, dass Laurent's Analyse (Jahresb. 1839, S. 300) von der Oelsäure und dessen Formel dafür $= C^{70} H^{132} O^5 + 2\dot{H}$ zu einem unrichtigen Resultat geführt hat. Aber er hatte zu seinen Versuchen destillirte Oelsäure angewandt. Wir werden weiter unten sehen, dass die Oelsäure dabei partiell zer-

setzt wird und sich mit den Producten ihrer Zersetzung vermischt.

Elaïdinsäure. H. Meyer*) hat die Elaïdinsäure analysirt. Bekanntlich hat Boudet gezeigt, dass nicht trocknende Oele durch Behandlung mit salpetriger Säure oder mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nach einer Weile zu einem stearinähnlichen Fett erstarren, welches er Elaidin nannte (Jahresb. 1834), und welches durch Verseifung eine eigne feste fette Säure, die Elaidinsäure liefert. Als Meyer diese Säure bereitete nach der von Boudet angegebenen Methode, glückte es ihm nicht, so constante Resultate zu erhalten, als von einem völlig ungemischten Körper hätten erhalten werden müssen, und er bemerkte bald, dass das Margarin in dem Oel bei dieser Gelegenheit nicht verändert wird, weshalb er also die Elaidinsäure immer mit Margarinsäure vermischt hatte, und es wollte niemals glücken, durch Krystallisation aus Alkohol die beiden Säuren vollkommen zu scheiden, wenn auch viel Margarinsäure weggenommen werden konnte. Die Elaidinsäure hatte stets + 42° Schmelzpunkt, während er 44° sein muss.

Um sie von einer solchen Einmischung frei zu haben, reinigte er die Oelsäure nach der von Varrentrapp angewandten Methode (S. oben) und leitete gasförmige salpetrige Säure hinein, entwickelt aus Stärke mit starker Salpetersäure. Das Gas stieg durch die Säure auf, und nach 5 Minuten wurde der Versuch unterbrochen und dann die Oelsäure in einem Gefäss mit kaltem Wasser abgekühlt. Sie erstarrte nun nach einer

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 174.

halben Stunde, war in gelblichen grossen Blättern angeschossen und roch nach Unguentum nitratis hydrargyrici. Sie wurde nun mit Wasser ausgekocht, so lange sich dieses gelb färbte und sauer wurde. Dann wurde die Säure in einer ungefähr gleichen Menge Alkohols aufgelöst und die Lösung sich selbst überlassen. Ob der Alkohol dabei warm angewandt wurde, wird nicht angeführt. Am folgenden Morgen war die Flüssigkeit mit grossen, farblosen, perlmutterglänzenden, tafelförmigen Krystallen angefüllt. Die rothgelbe Flüssigkeit wurde abgegossen und gab bei freiwilliger Verdunstung noch ähnliche Krystalle, zuletzt blieb ein dunkelrother, dickflüssiger Körper zurück, aus dem durch Alkohol und Aether keine Krystalle mehr erhalten werden konnten.

Dieser dunkelrothe, flüssige Körper ist eine noch nicht untersuchte fette Säure, die sich mit Alkali verbindet und durch Salzsäure unverändert daraus wieder gefällt wird. Die Oelsäure scheint durch salpetrige Säure in diese Säure und in Elaidinsäure zersetzt zu werden, die sich durch Krystallisation mit Alkohol scheiden lassen. Diese fette Säure ist noch nicht der Gegenstand einer Untersuchung gewesen.

Die angeschossene Elaidinsäure wurde aus Alkohol umkrystallisirt und dabei blendend weiss erhalten. Ihr Schmelzpunkt war zwischen $+44$ und $+45^0$. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Bei der Destillation geht sie grösstentheils unverändert über, aber etwas wird dabei zersetzt. Sie gibt dabei weder Fettsäure noch Acroleïn.

Das *Natronsalz*, bereitet durch Kochen mit

kohlensaurem Natron, gibt eine wasserklare Seife von vieler Consistenz, die, in warmem Alkohol aufgelöst, neutrales Salz in glänzenden Krystallen absetzt, die der Säure ähnlich, aber noch schöner sind. Dieses Salz löst sich auch in warmem Aether, aber weniger leicht als in Alkohol. Es ist auch löslich in warmem Wasser, aber es wird dadurch zersetzt, indem sich beim Erkalten ein saures Salz in Krystallen absetzt, während die Flüssigkeit alkalisch wird.

Wird eine Lösung des Natronsalzes in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man das *Silbersalz* in Gestalt eines weissen, voluminösen Niederschlags, der in diesem Zustande etwas in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, der aber nach dem Trocknen wenig von diesen Lösungsmitteln angegriffen wird. Er löst sich in warmem verdünntem Ammoniak, die Lösung ist bräunlich, setzt aber an einem kalten Ort das aufgelöste Salz grösstentheils wieder in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen ab. Das *Bleisalz* und *Silbersalz* wurden auf dieselbe Weise erhalten. Bei der Fällung des Bleisalzes setzt man ein wenig Essigsäure hinzu, um die Bildung von basischem Salz zu vermeiden.

Alle diese Salze wurden analysirt, eben so die krystallisirte Säure, welche letztere gab:

	Gefunden							
	1	2	3	4	Atome	Berech.	Atome	Berech.
Kohlenstoff	77,512	77,636	77,501	77,491	72	78,040	70	77,586
Wasserstoff	12,190	12,251	12,336	12,201	136	12,034	136	12,282
Sauerstoff .	10,298	10,113	10,156	10,308	7	9,926	7	10,132

Das erste berechnete Resultat ist von **Meyer**, das letztere von mir hinzugefügt, weil es so nahe

mit dem Resultaten der Analysen übereinstimmt, als man wünschen kann.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,109	55,982	72	56,559	70	55,913
Wasserstoff	8,651	8,549	132	8,465	132	8,591
Sauerstoff .	5,462	5,697	5	5,138	5	5,215
Silberoxyd	29,772	29,772	2	29,838	2	30,281

Die Analyse des elaidinsauren Aethyloxyds gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,200	77,771	76	78,42	74	77,968
Wasserstoff	12,127	12,219	144	12,13	144	12,384
Sauerstoff .	9,678	10,010	7	9,25	7	9,648.

Alle diese Analysen stimmen also besser mit der Annahme überein, dass die Elaidinsäure 70 Atome Kohlenstoff enthält.

Die krystallisirte Säure ist dann $= 2\dot{H} + C^{70}H^{132}O^{5}$, und sie wird, gleich der Talgsäure, Phosphorsäure, u. s. w., durch 2 Atome Basis gesättigt. Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach der Formel $C^{70}H^{132}O^{5}$	Nach der Formel $C^{72}H^{132}O^{5}$
Kohlenstoff . . .	80,178	80,611
Wasserstoff . . .	12,322	12,065
Sauerstoff	7,480	7,321

Atomgew. = 6684,3. Sättigungscapac. = 2,992. — Atomgew. = 6826,96. Sättigungscapac. = 2,848.

Diese Versuche legen also dar, dass die Analyse, welche Laurent von dieser Säure gemacht hat, (Jahresb. 1839, S. 302), und welche die Formel $= \dot{H} + C^{55}H^{66}O^{3}$ gibt, unrichtig ausgefallen ist.

Neue fette Säure.

Varrentrapp*) hat eine neue fette Säure hervorgebracht, welche jedoch noch keinen Namen

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 210.

erhalten hat; sie entsteht, wenn man ölsaures Kali mit Kalihydrat und sehr wenig Wasser zusammenmischt und das Gemisch dann schmilzt.

Man gibt die Hitze gerade so, dass die Masse am Ende nicht verkohlt, sondern nur braungelb wird. Sobald die Masse nach Entfernung aller Feuchtigkeit in völligen Fluss geräth, entsteht eine Entwickelung von Wasserstoffgas, welches sich entzündet; in diesem Augenblick wird das Gefäss von Feuer genommen und schnell abgekühlt. Man löst sie dann in wenigem Wasser, wobei sich eine Seife abscheidet, und eine stark alkalische Flüssigkeit bildet. Die Seife wird in Wasser aufgelöst und durch Kochsalz wieder ausgefällt; dies wird noch mehrere Male wiederholt, bis alles Braune davon abgeschieden ist. Man löst die Seife dann wieder in Wasser und scheidet die Säure durch Salzsäure ab. Sie ist fest und sieht wie Margarin oder Stearin aus. Man löst und krystallisirt sie mehrere Male nach einander mit Alkohol, bis ihr Schmelzpunkt + 62° ist, wo sie dann rein ist. Sie bildet feine Krystalle, ist glänzend und farblos, nach dem Schmelzen krystallinisch, und lässt sich leicht zu einem schneeweissen Pulver zerreiben.

Das *Natronsalz* schiesst aus Alkohol in feinen, silberglänzenden Schuppen an. Das *Silbersalz* fällt durch salpetersaures Silberoxyd aus der Lösung dieses Natronsalzes in Alkohol etwas gelatinös in der Kälte, aber körnig und glänzend weiss in der Wärme nieder.

Diese Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Atome	Berechnet
	1	2	3	4		
Kohlenstoff	75,30	75,51	75,41	75,55	32	75,69
Wasserstoff	12,25	12,22	12,20	12,36	62	11,97
Sauerstoff	12,45	12,27	12,39	12,09	4	12,34

Das Silberoxydsalz gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	53,86	53,22	32	53,54
Wasserstoff	8,43	8,42	60	8,20
Sauerstoff	6,08	6,73	3	6,50
Silberoxyd	31,63	31,63	1	31,76.

Die krystallinische Säure ist also = $\dot{H} + C^{32}H^{60}O^{3}$, und das Wasseratom ist in dem Silbersalze gegen 1 Atom Silberoxyd ausgetauscht.

Bei der Bildung dieser Säure entsteht im Alkali zugleich Essigsäure und ein wenig Oxalsäure.

Die neue Säure bildet sich auf dieselbe Weise auch aus Elaidinsäure.

Varrentrapp erklärt die Bildung auf folgende Weise:

Von 1 Atom Oelsäure . . . = 44C + 78H + 4O
Geht ab 1 Atom der neuen Säure — = 32C + 60H + 3O
bleibt übrig = 12C + 18H + 1O,

welches mit 8 Atomen Sauerstoff aus der Luft 3 Atome Essigsäure bildet.

Von 1 At. Elaidinsäure . . = 72C + 132H + 12O (7O a. d. Luft genom.)
Gehen ab 2 At. der neuen Säure — = 64C + 120H + 6O
Uebrig bleiben 2 At. Essigsäure . = 8C + 12H + 6O.

Er betrachtet dies als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Atomzahlen für diese Säuren, die jedoch wie wir gesehen haben, vielleicht nicht völlig richtig sind. Damit dieses als Beweis gelten könnte, müsste auch gezeigt werden, dass sich die Essigsäure in der

Quantität bildet, welche hier vorausgesetzt wird, dass sich dabei nicht noch etwas anderes bildet, dass nicht mehr Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird, oder dass diese Zersetzung in einem von der Luft abgeschlossenen Gefässe nicht dieselben Producte gibt.

Fettsäure.

Redtenbacher*) hat die Fettsäure (Acidum sebacicum) analysirt und ihre Zusammensetzung ganz so gefunden, wie Dumas angegeben hat, nämlich $\dot{H} + C^{10} H^{16} O^{3}$, d. h. sie enthält 1 Aequivalent Wasserstoff mehr, wie die Benzoësäure, der sie in Betreff ihrer Eigenschaften so sehr ähnlich ist. In ihren Salzen ist das Wasseratom durch 1 Atom Basis ersetzt. Sie wird weder aus reiner Talgsäure noch reiner Margarinsäure, sondern aus der Oelsäure gebildet. Man erhält sie am besten, wenn diese destillirt und die destillirte fette Substanz mehrere Male nach einander mit Wasser gekocht wird, aus dem dann die Fettsäure beim Erkalten in, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen anschiesst.

Das *Kalisalz* bildet kleine warzenförmige Krystalle, ist leichtlöslich in Wasser, nicht zerfliesslich, weniger leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol. Das *Natronsalz* verhält sich ähnlich, ist aber leichter löslich. Das *Kalksalz* ist ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, löslicher in warmem, krystallisirt in feinen, weissen, glänzenden Schuppen. Das *Silbersalz* ist ein käsiger, weisser Niederschlag.

Die Fettsäure ist so leicht mit kochendem Wasser aus destillirtem Fett zu ziehen, dass sie

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 188.

als Reagens auf die Gegenwart von Elain oder Oelsäure in einem Fett dienen kann. Talgsäure und Margarinsäure, welche einen ein Paar Grade niedrigeren Schmelzpunkt haben, als die reinen Säuren, geben bei der Destillation so viel Fettsäure, dass sie ausgezogen und erkannt werden kann. Oelsäure aus trocknenden Oelen, die nicht Oelsäure, sondern eine andere eigenthümliche Säure ist, gibt bei der Destillation keine Fettsäure.

Die vorhergehenden fetten Säuren mit Salpetersäure.

Im Jahresberichte 1839, S. 304, erwähnte ich Laurent's interessanter Entdeckung der vielen Producte, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure hervorgebracht werden. Eine ähnlich beschaffene Arbeit ist von Bromeis*) vorgenommen worden. Er hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure untersucht.

Als er unreine Talgsäure mit 2 bis 3 Theilen Salpetersäure gelinde erhitzte, begann nach einer halben Stunde eine besonders heftige Einwirkung, wobei das weggehende Gas einen äusserst reizenden Geruch hatte. Ist die Talgsäure völlig rein, so ist sie nach einer halben Stunde in Margarinsäure verwandelt, durch einen ganz einfachen Oxydations-Process. Enthielt sie aber Oelsäure, so wird sie von deren Zersetzungs-Producten begleitet. Bromeis hat sich jedoch nicht damit begnügt, nur die äusseren Kennzeichen der von ihm erhaltenen Körper zu bestimmen, sondern er hat auch keine Mühe gespaart, ihre Natur durch die Analyse zu bestätigen. So auch mit der gebildeten Margarinsäure.

*) Daselbst, S. 86.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf Margarinsäure in gelinder Wärme fortgesetzt, so löst sich diese zuletzt in jener auf, woraus man dann nach Laurent's Methode bei der Oelsäure, durch Abrauchen Korksäure erhält, die Bromeis sowohl in wasserhaltigem Zustand als auch als Silbersalz analysirte. Die von der Korksäure abgegossene saure Flüssigkeit und das Wasser, womit die Korksäure abgewaschen worden ist, geben nach der Verdunstung Krystalle von einer anderen Säure, die, unerwartet genug, Bernsteinsäure ist. Bromeis hat die so gebildete Säure in Betreff ihrer Zusammensetzung, Sättigungscapacität und übrigen Eigenschaften vollkommen mit der aus Bernstein dargestellten identisch gefunden. Die Korksäure, welche in der Bernsteinsäure zurückgeblieben sein kann, lässt sich leicht mit 3 Th. kalten Alkohols oder 4 Th. kochenden Aethers, worin die Bernsteinsäure wenig, aber alle Korksäure löslich ist, ausziehen.

Mit Oelsäure bringt Salpetersäure nach einer Weile eine sehr heftige Einwirkung hervor. War Talgsäure darin enthalten, so bildet sich dabei Margarinsäure, war sie frei davon, so bildet sich diese nicht. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung geht die Operation ruhiger fort, die Oelsäure wird farbloser und dünner, nimmt an Volum ab und verschwindet zuletzt ganz.

Geschieht die Operation in einer Retorte, so besitzt das Destillat den bei der Talgsäure erwähnten reizenden Geruch. Wird die Säure mit Alkali gesättigt und die Flüssigkeit destillirt, so geht eine geringe Portion von einem wasserklaren, dünnflüssigen und sehr flüchtigen Oel über,

welches diesen Geruch besitzt. Sie ist noch nicht weiter untersucht. Die verdunstete saure Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten durch Korksäure, welche sich abscheidet.

Laurent's Azelaïnsäure, die mit Aether aus dieser Korksäure ausgezogen werden soll, konnte Bromeis nicht finden, der glaubt, dass das, was Laurent auf diese Weise erhalten hat, nichts anderes als Korksäure gewesen sei.

Dagegen erhielt er nach der von Laurent angegebenen Methode sowohl Pimelinsäure als auch Adipinsäure (Jahresb. 1839, S. 308 und 309). Die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Pimelinsäure fand er mit Laurent übereinstimmend $= \dot{H} + C^7 H^{10} O^2$.

Die Adipinsäure dagegen, deren Eigenschaften er auf das Genaueste mit Laurents Angaben übereinstimmend fand, hatte nicht die Zusammensetzung und Sättigungscapacität, welche dieser davon angegeben hat.

Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Säure	Atome	Silbersalz		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,79	14	22,44	22,56	14	22,38
Wasserstoff	6,50	22	2,63	2,65	18	2,34
Sauerstoff	42,71	9	14,33	14,19	7	14,62
Silberoxyd	—	—	60,60	60,60	2	60,66.

Die krystallisirte Säure ist also $= 2\dot{H} + C^{14} H^{18} O^7$, und das Wasser ist in dem Silbersalze durch 2 Atome Silberoxyd ersetzt.

Die Lipinsäure wurde auch in Krystallen erhalten, die der Oxalsäure, von der sich keine

Spur zeigte, ähnlich waren. Sie wurde in zu geringer Menge erhalten um genauer untersucht werden zu können.

Die Bildung der Oenanthsäure bezweifelt Bromeis; aber er bekam auf die von Laurent angegebene Weise, nach welcher dieser aus der sauren Flüssigkeit oenanthsaures Aethyloxyd erhalten hatte, eine Aetherart von ganz anderer Natur, deren Eigenschaften und Zusammensetzung er künftig mitzutheilen beabsichtigt. Laurent's Azoleïnsäure hat er nicht gefunden.

Die Oelsäure von trocknenden Oelen gab eine geringe Menge von einer Säure, die Margarinsäure und viel Korksäure zu enthalten schien, aber keine von den eben angeführten anderen Säuren, sondern statt deren viel Oxalsäure.

Cocinsäure. Ich führte im Jahresberichte 1840, S. 476, an, dass Brandes in Cocostalg eine neue fette Säure gefunden habe, die er Cocinsäure nannte und von welcher er mehrere Salze beschrieben hat. Er hatte diese Säure analysirt und, da seine Analysen unter sich sehr variirten, Liebig gebeten, auch eine Analyse damit anzustellen, deren Resultat so völlig mit dem der Analyse der Elaidinsäure von Laurent übereinstimmte, dass sie damit als identisch betrachtet wurde, besonders da Pelouze und Boudet den Cocostalg mit Elaidin identisch erklärt hatten.

Nachdem Meyer durch die vorhin angeführte Analyse gezeigt hatte, dass die Elaidinsäure eine ganz andere Zusammensetzung hat, wie aus Laurent's Versuchen folgt, so entstand die Frage, was die Cocinsäure von Brandes sein möge.

Dies ist der Gegenstand einer Untersuchung von Bromeis *) gewesen. Er verseifte den Cocostalg, schied die fette Säure ab, welche fest war, presste sie stark aus, wodurch ein wenig Oelsäure abgeschieden wurde, löste sie dann in Alkohol und liess sie daraus anschiessen, wobei noch ein wenig Oelsäure in dem Alkohol zurückblieb. Dies wurde noch zwei Mal wiederholt. Dann wurde sie aufs Neue mit Alkali verbunden, um sie sicher von Alkohol zu befreien, mit Salzsäure ausgefällt, die Salzsäure daraus ausgekocht und dann geschmolzen. Sie war nun vollkommen weiss und nicht krystallinisch, nach dem Erkalten hart, spröde und an den Kanten beinahe durchscheinend. Ihr Schmelzpunkt war + 35° und dieser veränderte sich durch neue Umkrystallisirungen aus Alkohol nicht. Sie konnte ohne Zeichen von Zersetzung destillirt werden.

Er analysirte ihre Verbindungen mit Silberoxyd und Aethyloxyd, so wie auch die geschmolzene Säure selbst.

Die Analyse der Säure gab:

	Gefunden				Atome	Berech.	Atome	Berechnet
	1	2	3	4				
Kohlenstoff	73,39	74,38	73,45	73,09	27	73,68	27	73,360
Wasserstoff	12,37	12.37		12,04	54	12,03	56	12,421
Sauerstoff	14,24	13,37		14,87	4	14,29	4	14,219.

Das Silbersalz gab bei 4 Versuchen an Silberoxyd = 35,21, 35,87, 34,80, 34,45. Das Resultat der Verbrennungs-Analyse wurde:

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 277.

	Gefunden		At.	Berechn.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	49,26	50,08	27	49,85	27	49,702
Wasserstoff	8,26	8,08	52	7,84	54	8,114
Sauerstoff	7,27	7,04	3	7,25	3	7,224
Silberoxyd	35,21	34,80	1	35,06	1	34,960.

Cocinsaures Aethyloxyd gab:

	Gefunden	At.	Berechn.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	74,88	31	75,07	31	74,745
Wasserstoff	12,84	62	12,23	64	12,602
Sauerstoff .	12,28	4	12,70	4	12,623.

Bromeis hat die erste Columne berechnet mit der Annahme, dass das Radical der Säure $= C^{27}H^{52}$ sei, ich habe die letztere hinzugefügt, welche voraussetzt, dass hier, gleichwie bei der Margarinsäure und Talgsäure, Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten zusammentreten, und dass also das Radical $= C^{27}H^{54}$ ist, und diese Berechnung stimmt für alle Verbindungen genauer mit den analytischen Resultaten überein. Hieraus dürfte als folgen, dass Bromeis in seiner Rechnung 1 Aequivalent Wasserstoff zu wenig aufgenommen habe und dass die Cocinsäure $= C^{27}H^{54}O^{3}$ ist, die krystallisirte $= \dot{H} + C^{27}H^{54}O^{3}$, und dass in den Salzen derselben das Wasseratom gegen 1 Atom Basis vertauscht wird.

Fette Säure aus Palmöl, Palmitinsäure.

Fremy*) hat aus Palmöl eine neue fette Säure ausgezogen, welche er *Palmitinsäure* genannt hat. Sie wird aus verseiftem Palmöl erhalten, woraus die fetten Säuren durch Salzsäure abgeschieden werden. Sie bestehen aus Oelsäure und Palmitinsäure, und diese werden durch Auflösung

*) L'Institut, 1840, p. 399. Auch Annal. der Pharmac. XXXV, p. 44.

in Alkohol geschieden, aus dem die Palmitinsäure anschiesst, während die Oelsäure in der Lösung zurückbleibt. Die Krystalle werden zwischen Löschpapier stark ausgepresst und durch Umkrystallisirungen gereinigt, bis ihr Schmelzpunkt = + 60° ist, worüber er nicht erhöht werden kann. Sie schiesst in Blättern an, wird sie aber bei + 250° geschmolzen und dann krystallisirt, so schiesst sie in Körnern an, ohne jedoch eine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten zu haben. Sie lässt sich fast ganz unverändert überdestilliren und vertauscht Wasserstoff gegen Chlor, wenn sie in Chlorgas der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, wobei jedoch das neue Product die Eigenschaft behält, sich mit Basen zu verbinden. Wird Palmöl in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so setzt sich nach einiger Zeit Palmitinsäure daraus ab.

Diese Säure ist ferner von Stenhouse*) in Liebig's Laboratorium untersucht worden.

In krystallisirter Gestalt wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Sterhouse 1	2	3	4	Fremy	At.	Berechn.
Kohlenstoff	75,48	75,56	75,69	75,46	75,25	32	75,37
Wasserstoff	12,41	12,51	12,48	12,51	12,45	64	12,40
Sauerstoff	12,11	11,93	11,83	11,83	12,30	4	12,23.

Das Silbersalz bestand aus:

	Gefunden 1	2	3	At.	Berechn.
Kohlenstoff	53,57	53,50	53,58	32	53,35
Wasserstoff	8,63	8,64	8,54	62	8,44
Sauerstoff .	6,35	6,41	6,43	3	6,57
Silberoxyd	31,45	31,45	31,45	1	67.

*) Annal. der Chem. und Pharmacie, XXXVI, p. 50.

Die krystallisirte Säure ist also $= \dot{H} + C^{32}H^{62}O^{3}$ und in ihren Salzen wird das Wasseratom gegen 1 Atom Basis ausgewechselt. Das Atomgewicht der Säure ist = 31,33, und ihre Sättigungscapacität = 3,19. Sie besteht im wasserfreien Zustande in 100 Th. aus 78,08 Kohlenstoff, 12,35 Wasserstoff und 9,57 Sauerstoff.

Cacaotalgsäure.

Stenhouse*) hat ferner die fette Säure des Cacaotalgs untersucht, welche von Pelouze für gewöhnliche Talgsäure ausgegeben worden ist.

Die Cacaobutter wurde verseift, die Säure mit Salzsäure ausgefällt, ausgepresst und in Alkohol aufgelöst. Darin lösten sich zwei krystallisirende Säuren, von denen die schwerlöslichste von der weniger schwerlöslichen gereinigt wurde. Sie wurde von + 96° Schmelzpunkt erhalten. In Betreff ihrer Zusammensetzung und Verbindungen erwies sie sich als Talgsäure. Die weniger leicht anschiessende wurde nicht genauer untersucht, aber sie schien Margarinsäure zu sein, vermischt mit ein wenig Oelsäure, denn sie gab bei der Destillation Fettsäure.

Pyrophore von pflanzensauren Metallsalzen.

Böttger**) hat gezeigt, dass verschiedene Metallsalze von Pflanzensäuren Pyrophore liefern, wenn man sie im Destillationsgefäss bis zur Verkohlung erhitzt. Dahin gehören galläpfelsaures Antimonoxyd, galläpfelsaures Bleioxyd, weinsaures und traubensaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Bleioxyd.

Vegetabilische Salzbasen. Morphin.

Mohr***) hat folgende Bereitungsmethode des Morphins angegeben, bei der Alkohol ganz ent-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXVI, p. 56.

**) Daselbst XXXIV, p. 91.

***) Buchn. Repert. Z. R. XXI, p. 589.

behrlich ist. Das Opium wird in einem kupfernen Gefäss mit der dreifachen Gewichtsmenge Wassers gekocht, bis es sich vollkommen darin zerrühren lässt, was gewöhnlich nach einer halben Stunde der Fall ist. Die Flüssigkeit wird dann auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und das Ungelöste so gut wie möglich ausgepresst. Der ausgepresste Kuchen wird noch 2 Mal mit gleich viel Wasser ausgekocht und ausgepresst, worauf alles Morphin vollkommen ausgezogen ist.

Die Opium-Auskochungen werden auf folgende Weise behandelt: Man löscht gebrannten Kalk (1/4 vom Gewicht des angewandten Opiums), und rührt ihn dann mit der 6 bis 8 fachen Gewichtsmenge Wasser, was auf ein Mal aufgegossen wird, zu einer Milch an, bringt diese ins Kochen, giesst die Opiumlösung in kleinen Portionen hinein und lässt, wenn sie alle hineingekommen ist, das Gemisch einige Minuten lang kochen. Dann wird die Lösung filtrirt, die Kalkmasse ausgepresst und noch zwei Mal ausgekocht. Hierbei werden die Opiumbasen durch die Kalkerde ausgefällt, das Morphin aber von der Kalkerde wieder aufgelöst und in die Lösung gebracht; Narkotin, Thebaïn u. s. w. bleiben dagegen mit dem Kalk zurück. Die Lösung wird verdunstet, bis davon noch doppelt so viel übrig ist, als das Opium wog, schnell filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und mit pulverisirtem Salmiak (1 Unze auf jedes Pfund Opium) vermischt, bis der ganze Kalkgehalt in Chlorcalcium verwandelt worden ist; Ueberschuss von Salmiak schadet nicht *). Dadurch wird nun Mor-

*) Wittstein, der diese Methode wiederholt und vor-

phin ausgefällt, aber etwas gelblich, und der Niederschlag vermehrt sich beim Erkalten noch bedeutend. Die Mutterlauge enthält kein Morphin mehr. Durch mehr Chlorcalcium kann man daraus mekonsaure Kalkerde abscheiden. Den Kalk löst man in Salzsäure und fällt aus dieser Lösung die anderen Basen durch Ammoniak. Dabei erhält man besonders viel Narkotin, welches auf diese Weise vollkommen von Morphin geschieden wird. Directes Kochen des Opiums mit Kalkmilch gibt ein viel stärker gefärbtes Product. Das erhaltene Morphin wird in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation verdunstet. Will man das Morphin abscheiden und krystallisirt haben, so ist es nicht nöthig, Blutlaugenkohle anzuwenden; sondern man giesst die Lösung in kochende Kalkmilch, die besser als Kohle den Farbstoff bindet, filtrirt die Lösung kochend heiss und fällt sie mit Salmiak. Ist die Lösung sehr concentrirt, so fällt Morphin sogleich in Masse nieder, aber es wird dann beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch. Ist sie verdünnter, so entsteht sogleich kein Niederschlag, sondern erst nach einer Weile fangen Krystalle an sich abzusetzen, was dann sehr schnell weiter geht, so dass die Flüssigkeit sehr bald zur Hälfte mit Krystallen erfüllt ist.

---

trefflich gefunden hat (er erhielt $3\frac{1}{2}$ Unze reines und 5 Drachmen braunes Morphin aus 40 Unzen Opium), bemerkt, dass die kohlensaure Kalkerde, welche während der Einkochung gefällt werde und auf dem Filtrum bleibe, Morphin enthalte, welches daraus durch Alkohol ausgezogen werden müsse. Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 336.

J. Fuchs *) hat bemerkt, dass die blaue Reaction, welche Morphin oder die Salze desselben mit Eisenoxydsalzen geben, hauptsächlich mit Eisenchlorid und mit salpetersaurem Eisenoxyd entsteht, aber wenig mit anderen Eisenoxydsalzen. Durch oxalsaures Eisenoxyd entseht eine schöne violette Farbe.

Brucin.

W. E. Fuss **) hat angeführt, dass Brucin eine Verbindung von Strychnin mit demselben Harz sei, welches das Strychnin so hartnäckig begleitet, und welches die Eigenschaft besitzt, durch Salpetersäure roth zu werden. Davon rühre es auch her, dass Brucin durch Salpetersäure roth wird. Fuss hat eine Methode gefunden, dieses Harz von Brucin zu scheiden und dieses dadurch in Strychnin zu verwandeln, aber es ist ihm nicht geglückt, das Strychnin wieder mit dem Harz zu Brucin zu verbinden. Er beabsichtigt die Reinigungsmethode bekannt zu machen. Es ist jedoch schon 1 Jahr seitdem verflossen, ohne dass weitere Angaben mitgetheilt worden sind.

Cissampelin.

Im Jahresberichte 1840, S. 433, führte ich an, dass Wiggers eine neue Salzbasis entdeckt und diese Cissampelin genannt habe. Er hat nun einige weitere Nachrichten darüber mitgetheilt ***). Sie wird aus der Wurzel von Cissampelos pareira erhalten, welche sich früher im Drogueriehandel unter dem Namen Radix pareirae bravae befand, aber gegenwärtig selten vorkommt. In den letzteren Zeiten ist sie auf's Neue von Aerzten in

*) Buchners Repert. Z. R. XXII, p. 265.

**) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 510.

***) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 81.

England als ein wirksames Heilmittel empfohlen worden, was auch die Existenz der neuen Salzbasis zu erklären scheint. Wiggers hat den früheren Namen verkürzt in *Pelosin*, welcher jedoch den Fehler hat, dass er an nichts erinnert, während der frühere den Ursprung andeutet.

Schon im Jahresberichte 1840 wurde die Bereitungsmethode angeführt, zufolge welcher aus der geraspelten Wurzel des Pelosin durch Kochen mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron gesättigt, ohne dass ein Ueberschuss hinzukommt, indem hierdurch das Pelosin theils aufgelöst wird theils anfängt zersetzt zu werden. Der entstandene Niederschlag ist äusserst voluminös und schwierig zu waschen, was jedoch, wenn ein Paar Mal Wasser hindurch gegangen ist, nicht weiter fortgesetzt zu werden braucht. Dann wird er auf Löschpapier gelegt, trocknen gelassen und dann bis zu + 100° erhitzt. Der anfangs strohgelbe Niederschlag färbt sich während dem Trocknen immer dunkler, weil das Pelosin eine, für Basen ungewöhnliche Neigung hat, sich auf Kosten der Luft zu verändern. Nachdem er vollkommen trocken geworden ist, übergiesst man ihn mit Aether, der vollkommen frei von Alkohol und Wasser sein muss; darin löst sich reines Pelosin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, während Glaubersalz und Zersetzungsproducte zurückbleiben. Nach der Abdestillirung des Aethers im Wasserbade bis zur völligen Trockne bleibt eine etwas durchscheinende, schwach gelbliche, harte und spröde Masse zurück, die wasserfreies Pelo-

sin ist. Im Sonnenschein färbt es sich tief gelb. Dasselbe kann nicht krystallisirt erhalten werden, ist geruchlos, schmeckt widrig, süsslich bitter, ungefähr wie Dulcamara, besonders in Gestalt von Salzen. Es ist leicht zu schmelzen, fängt aber bald an braun zu werden, bläht sich stark auf, riecht nach angebranntem Brod, entzündet sich, brennt mit leuchtender rusender Flamme und lässt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. Es ist unlöslich in Wasser, quillt darin aber bald zu einem weissen Magma auf, ganz ähnlich dem Zustande, worin es aus seinen Salzen durch Alkali gefällt wird. Dies ist Pelosinhydrat. In diesem Zustande hat es die Eigenschaft, geröthetes Lackmuspapier, wenn man es darauf legt, blau zu färben. Es löst sich leicht in Alkohol, der auch die Producte seiner freiwilligen Zersetzung auflöst. Die Lösung reagirt alkalisch und Wasser fällt daraus Pelosinhydrat. Das Pelosinhydrat ist unlöslich in Aether. Daher muss das Pelosin bei + 100° getrocknet werden, und der Aether wasserfrei sein. Giesst man die Aetherlösung auf Wasser, so scheidet es sich in dem Wasser bald als Hydrat ab, wodurch es zu einem Magma erstarrt.

Das Pelosin bildet mit Säuren völlig neutrale Salze, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können, mit Ausnahme des salzsauren Salzes, welches wenigstens theilweise anschiesst. Die Lösungen der Salze färben sich in der Luft, werden gelb und zuletzt braun. Das Pelosinhydrat löst sich leicht in kaustischem Kali, weniger leicht in kohlensaurem Natron und Kali, wenig in kaustischem Ammoniak und gar nicht in kohlensaurem

Ammoniak. Die Lösung des essigsauren Pelosins wird gefällt durch phosphorsaures Natron, Eichengerbsäure, Platinchlorid und Zinnchlorür; auch durch Goldchlorid, aber der Niederschlag enthält bald metallisches Gold. Es verbindet sich mit verdünnter Salpetersäure, aber durch eine Säure, die 1,25 specif. Gewicht hat, wird es verharzt.

Die Leichtigkeit, womit es zersetzt wird, hat bis jetzt von der Analyse abgehalten. Die Wurzel enthält 4 bis 5 Procent davon.

Chelidonin. Will*) hat das Chelidonin (Jahresb. 1841, S. 326) analysirt. Es schmilzt bei + 130°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefund. 1	2	3	At.	Berechn.
Kohlenstoff	69,07	68,76	68,30	40	68,90
Wasserstoff	5,62	5,65	5,60	40	5,62
Stickstoff	12,19	—	—	6	11,97
Sauerstoff	13,12	—	—	6	13,51

Sein Atomgewicht und seine Sättigungscapacität wurden durch die Analyse des unlöslichen Doppelsalzes mit Platinchlorid bestimmt, welches 17,42 bis 17,60 metallisches Platin gab, was so nahe mit der eben gemachten Berechnung übereinstimmt, dass das Salz hiernach 17,59 Platin enthalten müsste. Das Chelidonin ist also = $NH^3 + C^{40}H^{34}N^4O^6$ und das Platinsalz = $PtCl^2 + (NH^4Cl + C^{40}H^{34}N^4O^6)$. Atomgewicht = 4438,11. Das krystallisirte Chelidonin enthält 2 Atome Wasser, die es bei + 100° verliert. Vor anderen vegetabilischen Salzbasen zeichnet es sich durch einen grossen Gehalt an Stickstoff aus, welcher

*) Annal. der Chemie und Pharmac. XXXV, p. 113.

3 Mal so viel beträgt, als seiner Sättigungscapacität entspricht.

Will*) hat ferner das Jervin aus der Wurzel von Veratrum album (Jahresb. 1839, S. 317) untersucht. Es schmilzt leicht zu einem klaren Liquidum und verträgt + 190°, ohne sich zu verändern. Ueber + 200° wird es braun und zersetzt. Das krystallinische Jervin enthält 6,88 Proc. Wasser, die es dabei verliert. Es ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol. Gibt schwerlösliche Salze mit Schwefelsäure, welche ein Ueberschuss an Säure nicht auflöst. Sie lösen sich in Alkohol. Mit Essigsäure bildet es ein lösliches Salz und mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz; wird am besten erhalten, wenn man das salzsaure Salz in Alkohol löst und die Lösung mit Platinchlorid vermischt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Jervin.

	Gefunden 1	Gefunden 2	At.	Berechn.
Kohlenstoff	75,96	75,60	60	76,41
Wasserstoff	9,57	9,74	90	9,36
Stickstoff	5,38	5,38	4	5,89
Sauerstoff	9,09	9,28	5	8,34

Das Platinsalz enthielt 14,33 bis 14,55 Proc. Platin. Die Rechnung nach den vorhergehenden Zahlen gibt 14,39. Das Atomgewicht ist also = 6001,75, und der Wassergehalt in dem krystallisirten Jervin beträgt 4 Atome. Seine Zusammensetzung kann mit $NH^3 + C^{60}H^{84}N^2O^5$ ausgedrückt werden. Inzwischen ist der Wasserstoffgehalt sicher zu niedrig berechnet worden; die

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV. p. 113.

Analyse hat 0,21 bis 0,48 von 1 Proc. mehr Wasserstoff gegeben, dem kein Ueberschuss im Sauerstoffgehalt entspricht. Es stellt ausserdem ein Beispiel von einer Pflanzenbase dar, welche doppelt so viel Stickstoff enthält, als der Sättigungscapacität entspricht.

Guaranin ist Caffein.

Guarana nennt man einen getrockneten und in Stangen, Kugeln oder Kuchen geformten Teig, der aus den Früchten von Paullinia sorbilis bereitet wird. Martius entdeckte darin eine Salzbasis, die er Guaranin nannte (Jahresb. 1828, S. 219). Diese ist nun genauer von Berthemot und Dechastelus *) untersucht worden, die es für Caffein erkannten.

Martius **) hat diese Angabe durch eine Verbrennungs-Analyse bestätigt, wobei sich die Zusammensetzung des Caffeins, characteristisch durch den auf 30 Proc. sich belaufenden Stickstoffgehalt, vollkommen herausstellte. Auch stimmte der Wassergehalt vollkommen mit dem des Caffeins überein.

Jamaicin und Surinamin.

Hüttenschmidt beschrieb im Jahre 1824 ***) analytische Versuche, die er mit Cortex Geoffroyae jamaicensis und surinamensis angestellt hatte, und gab an, dass er in jeder von diesen beiden Rinden eine vegetabilische Salzbasis gefunden habe, von denen er die eine *Jamaicin* und die andere *Surinamin* nannte. Diese Angaben sind seitdem durch Arbeiten anderer Chemiker weder widerlegt noch bestätigt worden. Die Bereitung ge-

---

*) Journ. de Pharmacie, XXVI, p. 514.

**) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXVI, p. 93.

***) Geiger's Magaz. für die Pharmac. Sept. 1824.

schieht auf die Weise, dass man die Rinde mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleiessig und darauf mit Schwefelwasserstoff fällt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdunstet.

Das *Jamaicin* krystallisirt nach seinen Angaben aus der Lösung in Wasser in rein gelben, undurchsichtigen, quadratischen Tafeln, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, schwierig im Alkohol. Schmilzt unter + 100°, wird unter Aufblähen bei der trocknen Destillation zerstört und gibt Ammoniak unter den Zersetzungsproducten. Die Lösung des Jamaicins reagirt nicht alkalisch, aber sie gibt mit Säuren gelbe, krystallisirende Salze, die bitter schmecken. Auch wird sie durch Gerbsäure gefällt.

Das *Surinamin* schiesst aus seiner Lösung in einer glänzenden, blumenkohlähnlichen Vegetation an, ist geschmacklos, löst sich in Wasser und Alkohol, reagirt nicht alkalisch, enthält Stickstoff und gibt mit Säuren krystallisirende Salze. Durch Kali wird seine Lösung braun. Durch salpetrige Säure wird das Surinamin zuerst violett und dann tief blau. Von eingeleitetem Chlorgas wird die blaue Flüssigkeit violett und setzt dann purpurbraune Flocken ab. Beim Verdunsten wird die blaue Flüssigkeit blutroth. Bei starker Verdünnung fallen dann rothe Flocken daraus nieder.

Nach Darstellung dieser fast vergessenen Angaben habe ich jetzt eine Bestätigung derselben von Winckler*) anzuführen. Er gibt an, dass die Cortex Geoffroyae jamaicensis sehr selten sei, und dass sie, wenn man sie erhalte, oft mit Cor-

*) Pharmac. Centralblatt, 1840. p. 120.

tex Guajaci oder mit der surinamischen Rinde von hellerer Farbe verfälscht wäre.

Das Jamaicin wird auf die angegebene Weise leicht krystallisirt erhalten und ist dem Berberin ähnlich. Die Salze mit Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisiren leicht. Eine Lösung von Jamacin im Wasser wird durch Bleizucker, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Schwefelcyankalium und Jodkalium in gelben Flocken gefällt. Da es im Allgemeinen die Metalloxydsalze fällt, so scheint es sich zwischen dem Oxyd und der Säure zu theilen, so dass der Niederschlag Jamaicin verbunden mit dem Oxyd enthält.

Das Surinamin ist schwieriger darzustellen. Winkler bereitet es auf folgende Weise: Die Rinde wird bei + 40° bis + 50° einige Tage lang mit 80 procentigem Alkohol digerirt und die Lösung abfiltrirt, der Alkohol daraus wieder abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Dieser Syrup wird auf jeden angewandten Antheil Rinde mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser angerührt und damit erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich eine braune, in Alkohol lösliche Masse abgeschieden, die abfiltrirt wird. Die klare, hellbraungelbe Lösung wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das überschüssige Blei genau durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet, und einige Tage an einem kalten Ort stehen gelassen, wobei sich das Surinamin absetzt. Es wird auf einem Filtrum gesammelt, auf dem es sich dann mit kaltem destillirten Wasser weiss waschen lässt, worauf man es in kochendem Wasser auflöst und damit krystallisiren lässt.

Es bildet eine wollähnliche Masse von feinen, dünnen, weissen mikroscopischen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, reagirt nicht alkalisch, ist in kalten Wasser fast unlöslich, aber sehr reichlich löslich in kochendem. Im kochenden Alkohol ist es nicht so löslich, und es scheidet sich daraus in krystallinischen Rinden ab.

Das Surinamin kann theilweise sublimirt werden, grösstentheils wird es dabei zerstört. Seine Lösung wird nicht gefällt durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd oder weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Es verbindet sich mit Säuren und wird von verdünnter aufgelöst. Die Lösung in Salzsäure lässt beim Verdunsten bis zur Trockne in gelinder Wärme einen farblosen, trocknen, gummiähnlichen Rückstand, der sich leicht in Wasser löst und eine Lösung damit gibt, die durch salpetersaures Quecksilberoxydul reichlich gefällt wird. Dieses Salz reagirt sauer, wie ein Metallsalz. Die von Hüttenschmidt beobachtete blaue Färbung durch rothe Salpetersäure glückte Winckler nicht hervorzubringen, was er von der von ihm angewandten verschiedenen Reinigungsmethode ableitet.

Hederin. Vandamme und Chevallier*) haben angekündigt, dass sie in dem Samen von Epheu, Hedera Helix, eine neue Pflanzenbase gefunden, die sie Hederin genannt haben. Sie wird aus dem zerstossenen Samen durch Ausziehen mit saurem Wasser erhalten, indem man dann diesen Auszug mit Kalkhydrat fällt, den Niederschlag

*) Journ. de Ch. medic. 2 Sér. T. VI, 581.

mit Alkohol behandelt und aus der filtrirten Lösung den Alkohol wieder abdestillirt. Sie schmeckt sehr bitter wie Chinin. Weiter ist nichts darüber angegeben.

Indifferente Pflanzenstoffe Zucker.

Ueber die Veränderungen, welche Zucker durch den Einfluss von verdünnten nicht oxydirenden Säuren erleidet, sind von Mulder ausführliche Untersuchungen angestellt worden, die ich weiter unten bei den Producten der freiwilligen Zerstörung anführen werde, wegen der Uebereinstimmung, die sie mit diesen haben.

Manna, grüne Farbe darin.

L. Gmelin*) hat eine im Handel vorkommende Manna untersucht, die eine grünliche Farbe hatte und für kupferhaltig gehalten wurde, da ihre Lösung in Wasser durch Zusatz von Ammoniak sich in's Blaue zog. Gmelin fand darin keine Spur von Kupfer und er zeigte, dass das Farbenspiel von Aesculin (Schillerstoff) herrührt, welches ein Bestandtheil der Rinde der Fraxinusspecies ist.

Stärke.

Jacquelin**) hat eine lange Reihe von Versuchen über die Stärke angestellt, durch welche er zu beweisen sucht, dass jedes Korn eine gewisse Organisation besitzt, dass es aussen mit einer stickstoffhaltigen Membran umgeben wird, dass aber die innere Masse wiederum aus kleineren Körnern besteht, die mit feinen, weniger stickstoffhaltigen Häuten umgeben sind, und dass auch selbst die darin eingeschlossene eigenthümliche Stärke ein wenig Stickstoff enthalten soll. Ich muss auf seine Arbeit hinweisen, die viele Mühe

---

*) Ann. der Pharmac. XXXIV, p. 354.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 167.

gekostet hat, aber deren Resultate noch ziemlich schwankend sind.

Jodstärke.

Böttger*) hat folgende Bereitungsmethode der Jodstärke angegeben: Man löst ein wenig Stärke in einer Lösung von Jodkalium durch Kochen auf und filtrirt sogleich. Zu dieser Lösung mischt man Chlorwasser, welches jedoch nicht in grösserer Menge zugesetzt wird, als zur Sättigung des Kaliums erforderlich ist. Die Stärke fällt sogleich in dunkelblauen Flocken nieder, die leicht ausgewaschen werden können, was nicht der Fall ist, wenn man Stärke in verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung mit Jodlösung fällt, wo dann die Salzsäure schwierig vollkommen auszuwaschen ist.

Inulin.

Parnell**) hat das Inulin analysirt, das aus der Wurzel von Georgina purpurea erhalten wird. Er fand in Mittelzahlen von drei nahe übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,97	24	43,71
Wasserstoff	6,40	42	6,25
Sauerstoff	49,63	21	50,04

Als er eine Lösung des Inulins in Wasser mit Ammoniak versetzte und zu einer mit Ammoniak vermischten Lösung von Bleizucker goss, erhielt er Inulin-Bleioxyd, welches das eine Mal aus $5 Pb + C^{24} H^{42} O^{21}$ und das andere Mal aus $3 Pb + C^{24} H^{36} O^{18}$ bestand. Er behauptet, dass man nur eins von beiden erhalte, ohne dass es von Proportionen in dem Gemisch abhänge, aber es lässt sich nicht voraussehen, welches von bei-

*) Annal. der Chemie und Pharmacie, XXXIII, p. 338.

**) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 426.

den entsteht, und daher glaubt er, dass es zwei Arten von Inulin gebe, von welchen das eine $= C^{24} H^{36} O^{18} + 3\dot{H}$ sei, worin das Wasser durch Basen ausgetrieben werden kann, in der anderen aber seien Wasserstoff und Sauerstoff Bestandtheile, weil die Bleioxyd-Verbindung mit 5 Atomen Bleioxyd beim Trocknen nicht zu $C^{24} H^{36} O^{18}$ reducirt werden kann. Seine Verbrennungs-Analysen stimmen mit den berechneten Zahlen wohl überein, so dass dieser Gegenstand durch neue Versuche genau ausgemittelt zu werden verdient, wenn es auch keine zwei Inulinarten geben sollte.

Mehl und Sägespäne mit Schwefelsäure.

Stenhouse*) hat das flüchtige Oel untersucht, welches Döbereiner künstliches Ameisenöl genannt hat, und welches zugleich mit Ameisensäure erhalten wird, wenn man Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Stenhouse hat gefunden, dass der Braunstein dabei nicht erforderlich ist. Man destillirt Waizenmehl oder auch Sägespäne mit einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure, die man vorher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt hat, in einem Gefäss mit grossem Kochraum, weil die Masse sich während dem Kochen stark aufbläht, z. B. in einer gewöhnlichen Destillirblase, die davon zur Hälfte gefüllt wird. Ist die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt, so wird das Destillat mit gleich viel Wasser vermischt, in die Destillirblase auf den Rückstand zurückgegossen und noch ein Mal darüber abdestillirt. Das Destillat ist von Ameisensäure sauer, durch Oel milchig,

*) Annal. der Pharmac. XXXV, p. 301.

und riecht nach schwefliger Säure. Es wird mit Kalkhydrat gesättigt, wobei es sich gelb färbt, und destillirt, bis $4/5$ davon übergegangen sind. Das so erhaltene Destillat wird mit vielem Chlorcalcium gemischt und destillirt; dann geht das Oel mit Wasser über und sinkt in diesem zu Boden. Wird kein Oel erhalten, so setzt man Chlorcalcium zu dem Destillat und destillirt noch ein Mal. Von 12 Pfund Mehl erhält man 1 Unze Oel. Mit Chlorcalcium von Wasser befreit ist es klar, fast farblos, jedoch mit einem Stich ins Grüngelbe. Es riecht stark dem Cassiaöl ähnlich, und in der Luft oxydirt es sich allmälig und verharzt, wobei es rothbraun wird, es ist leicht entzündlich und brennt mit rusender, leuchtender Flamme. Macht auf Papier einen Fettfleck, der wieder verschwindet, hat 1,1006 specif. Gewicht bei + 16°, kocht bei + 168°. Löst sich bedeutend in Wasser und noch mehr in Alkohol und Aether. Kalilösung wirkt nicht darauf. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es verharzt. Löst Jod ohne Erhitzung auf. Wird durch concentrirte Säuren braun gefärbt und verharzt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	62,59	5	62,94
Wasserstoff . .	4,37	4	4,11
Sauerstoff	33,04	2	32,95

$= C^5 H^4 + 2 O$. Diese Zusammensetzung stimmt mit einem niedrigeren Oxydationsgrade der Itaconsäure oder der Citraconsäure (S. 253) überein, welche $= C^5 H^4 O^3$ ist. Es verdiente wohl versucht zu werden, ob nicht ihre Lösung in Wasser, wenn man sie mit ein wenig Kalihydrat und

Chlorwasser oder chlorigsaurem Natron versetzt, ein Kalisalz von einer dieser Säuren hervorbringt.

Fette Oele
Leinölfirniss.

Liebig*) hat einige Versuche über die Bereitung des Leinölfirnisses angestellt. Er hat gefunden, dass das Glycerin in dem Oel ein nothwendiger Bestandtheil des Firnisses ist, so dass die Oelsäure aus Leinöl weder allein, noch in Verbindung mit der darin enthaltenen Margarinsäure durch Kochen, oder mit Bleioxyd versetzt und gekocht, einen leicht trocknenden Firniss gibt.

Liebig gibt folgende Vorschrift zur Bereitung des Leinölfirnisses: Man kocht eine Lösung von 1 Pfund Bleizucker in 5 Pfund Wasser mit 1 Pfund feingeriebener Bleiglätte bis zur völligen Auflösung. Mit 20 Pfund Leinöl vermischt man genau 1 Pfund fein geriebene Bleiglätte, giesst darauf die Bleilösung hinzu und rührt alles mehrere Male nacheinander sehr innig durch, und lässt es dann an einem etwas warmen Ort sich klären. Das klare Oel ist jetzt Firniss. Die Bleiflüssigkeit darunter kann filtrirt, mit neuem Bleioxyd gesättigt und zu neuen Portionen Oel angewandt werden. Will man den Firniss bleifrei haben, so vermischt man ihn mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Bleioxyd ausgefällt wird, worauf man ihn sich wieder klären lässt.

Liebig erklärt die Firnissbereitung so, dass das Oel einen fremden Pflanzenstoff enthalte, der das schnelle Trocknen desselben verhindere, es mag nun dieser Stoff Schleim oder wie man sonst will genannt werden. Dieser verbindet

---

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 110.

sich mit dem Bleioxyd und fällt damit nieder, worauf das Oel dann rasch Sauerstoff aus der Luft absorbirt und trocknet.

Jonas*) gibt folgende Firnissbereitung an: 100 Pfund Leinöl werden in einem kupfernen Gefäss erhitzt (die Temperatur ist nicht angegeben worden), vom Feuer genommen und unter Umrühren tropfenweise mit 2 bis 4 Drachmen starker Salpetersäure vermischt, welche unter heftigem Brausen zersetzt wird. Das Oel wird erkalten gelassen, und es hat sich dann nach einigen Tagen geklärt unter Absetzung eines gelben Schleims. Man hat nun nach dem Abgiessen einen klaren, weingelben, vortrefflichen Firniss.

Palmöl und dessen Palmitin.

Stenhouse**) hat den festen Theil des Palmöls, das Palmitin oder palmitinsaure Glycerin, abgeschieden und untersucht. Er presste das Palmöl stark aus, um Elain so viel wie möglich daraus abzuscheiden, kochte das zurückgebliebene Fett sechs mal nach einander mit Alkohol aus, worin sich Elain, freie Oelsäure und freie Palmitinsäure lösten, und Palmitin zurückblieb. Dieses wurde dann in kochendem Aether bis zur Sättigung aufgelöst, aus dem es beim Erkalten anschoss in kleinen Krystallen, die zwischen Löschpapier gepresst und 5 bis 6 Mal mit Aether umkrystallisirt wurden. Es bildet ganz feine Krystalle, schmilzt bei + 48°, erstarrt wieder halb durchscheinend und wachsähnlich, ist spröde und leicht zu pulverisiren. Gibt bei der Destillation Acroleïn aber keine Fettsäure. Ist fast unlöslich

*) Daselbst, XXXIV, p. 238.
**) Daselbst, XXXVI, p. 54.

in Alkohol. Wasserfreier Alkohol löst beim Kochen damit eine geringe Menge auf und setzt diese beim Erkalten in Flocken wieder ab. Von Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Durch Verseifung bringt es palmitinsaures Alkali, aber keine andere fette Säure hervor, und die daraus mit Salzsäure abgeschiedene Palmitinsäure hat sogleich $+ 60^{0}$ zum Schmelzpunkt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,58	35	76,73
Wasserstoff . .	11,99	66	11,80
Sauerstoff . . .	11,43	4	11,47

Es muss dann bestehen aus:

1 Atom Palmitinsäure — $= 32\,C + 62\,H + 3\,O$
1 Atom Glycerin . . $= 3\,C + 4\,H + 1\,O$
$= 35\,C + 66\,H + 4\,O.$

Stenhouse hält dies für einen Beweis, dass das Glycerin nicht aus $C^{6}H^{14}O^{5}$ bestehe sondern aus $C^{3}H^{4}O$, zumal es durch Schwefelsäure und Braunstein in Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure zersetzt wird, wozu nur 5 Atome Sauerstoff aus dem Braunstein nöthig werden. Dadurch wird das Glycerin eine Basis, die, gleichwie das Aethyloxyd, nur 1 Atom Sauerstoff enthält.

Diese Art zu schliessen ist etwas zu rasch. Zwar passt sie recht wohl zu der hier angeführten Analyse, aber sie passt auf keine Weise zu Liebig's und Pelouze's Analyse des Stearins, die doch wohl so viel Vertrauen verdienen dürfte, dass man Grund hat, die Richtigkeit der hier angeführten Ansicht von der Zusammensetzung des Glycerins zu bezweifeln.

S. Wright*) hat aus dem Mutterkorn, Secale cornutum, mit Aether ein Fett und verseifbares Oel gezogen, welches den Geruch des Mutterkorns hat, und nach seiner Versicherung auch die Wirksamkeit desselben besitzen soll. Es verändert sich leicht in der Luft, besonders in der Wärme, und wird braun; es lässt sich aber in verschlossenen Gefässen aufbewahren. Es löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Es verdient eine vollständigere und genauere Untersuchung.

Oel aus Mutterkorn.

Avequin**) hat die Eigenschaften des Pflanzenwachses studirt, welches beim Zuckerrohr den Halm und den unteren, stengelumfassenden Theil der Blätter überzieht. Es wird mit einem Messer abgekratzt und ist, besonders bei der violetten Varietät des Zuckerrohrs, so reichlich zu erhalten, dass Avequin die Einsammlung desselben zur Anfertigung von Lichtern für möglich hält.

Wachs aus Zuckerrohr.

Dieses Wachs ist, so wie es abgekratzt wird, violett durch einen fremden Farbstoff, der mit kaltem Alkohol aus dem gepulverten Wachs ausgezogen werden kann. Ist dies geschehen und wird das Wachs dann in kochendem Alkohol von 0,833 aufgelöst, die Lösung kochend filtrirt und der Alkohol daraus in Wasserbade abdestillirt, so bleibt das Wachs zurück. Avequin nennt es *Cerosie*, von χεϱος, Wachs.

Es ist ein wenig gelblich, hart, spröde, leicht zu Pulver zu zerreiben, welches schneeweiss ist. Schmilzt bei + 82°, erstarrt bei + 80° wieder,

*) Pharm. Centralblatt, 1840, S. 524.
**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 218.

brennt wie weisses Wachs oder Sperma Ceti. Hat 0,961 specif. Gewicht bei + 10°, löst sich wenig oder nicht in kaltem Alkohol, aber in kochendem Alkohol von 0,833 zu 4 Gran auf die Unzé, und die Lösung erstarrt beim Erkalten wie Opodeldoc. War die Quantität von Wachs noch geringer, so krystallisirt das, was sich absetzt, in perlmutterglänzenden Schuppen. Löst sich schwieriger in Aether als in Alkohol. Eine kochend gesättigte Lösung in Aether setzt beim Erkalten das Wachs in körnigen Krystallen ab. Schmilzt man 1 Pfund davon auf ein Mal, lässt dies sehr langsam erkalten, durchbohrt die Oberfläche, wenn diese erstarrt ist, und lässt den im Innern noch flüssigen Theil durch das Loch ausfliessen, so ist der erstarrte Theil im Innern mit Krystallnadeln bedeckt. Mit kaustischen Alkalien verbindet es sich schwierig und langsam.

Dieses Wachs besteht nach einer Analyse von Dumas*) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	81,4	24	81,4
Wasserstoff . .	14,2	50	14,1
Sauerstoff . . .	4,4	1	4,5.

Flüchtige Oele. Verfälschung derselben mit Alkohol.

Borsarelli **) hat eine, wie es scheint, gute Prüfung der flüchtigen Oele auf ihre Verfälschung mit Alkohol angegeben. Das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt, und dann ein Stück von geschmolzenem Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert es sich nicht, enthält es sehr wenig Alko-

*) Daselbst, p. 223.

**) Journ. de Pharmac., XXVI, p. 429.

hol, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf, enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin, man bringt dann noch ein Stück hinein und vergleicht darauf das Volum des übrig gebliebenen Oels mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war.

Terpenthinöl.

Weppen*) hat angegeben, dass sich die Säure, durch welche das rohe Terpenthinöl oft sauer ist, abscheiden lässt, nämlich durch Destillirung mit Wasser, wobei die Säure in dem Wasser aufgelöst erhalten wird, aus dem sie dann durch Sättigung mit Bleioxyd und Verdunstung abgeschieden werden kann. Es hat sich gezeigt, dass sie Ameisensäure ist.

Terpenthinölhydrat.

Wiggers**) hat angegeben, dass, wenn man Terpenthinöl, Salpetersäure und Alkohol in einem gewissen, noch nicht bestimmt angegebenen Verhältnisse vermischt und einige Monate stehen lässt, sich die krystallisirte Verbindung bildet, welche Terpenthinölhydrat genannt worden ist. Wiggers glaubt, dass sie hauptsächlich aus dem Theil des Oels entstehe, welcher mit Salzsäure die campherähnliche Verbindung bildet. Ist dem so, so scheint es mir klar zu sein, dass diese Verbindung eben so wenig, wie die Verbindung mit Salzsäure, welche nicht sauer ist, als aus Dadyl und Salzsäure bestehend betrachtet werden kann, aus Dadyl und Wasser besteht. Die erstere ist $= C^{20}H^{34} + Cl$, und die letztere dagegen $= C^{5}H^{10}O$, oder vielleicht $= C^{10}H^{18} + \dot{H}$; aber was davon das Richtige ist, kann vor der Hand nicht be-

*) Ann. der Chem. und Pharmac., XXXIV, p. 235.

**) Daselbst, XXXIII, 358.

stimmt werden. Es will scheinen, dass Wasser, wenn es als solches darin enthalten ist, entweder durch Wärme oder durch andere oxydirte Körper daraus müsste entfernt werden können.

Metamorphosen des Terpenthinöls.

Ueber die Metamorphosen des Terpenthinöls sind von Deville*) Versuche angestellt worden, aus denen ich im vorigen Jahresberichte, S. 347, vorläufig einige Nachrichten mittheilte.

Wird Terpenthinöl künstlich abgekühlt, mit $1/10$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure wohl durchgeschüttelt, so dass es dunkelroth und schwerflüssig wird, und dann 24 Stunden lang in Ruhe gelassen, so setzt sich ein schwarzes Magma ab, von dem das Oel abgegossen und darauf in einer Retorte destillirt wird. Im ersten Anfange der Destillation gehen einige Gasblasen von schwefliger Säure weg, wobei das Gemisch farblos wird. Es besteht nun aus 2 flüchtigen Oelen, die durch ihre ungleiche Flüchtigkeit geschieden werden können. Man setzt die Destillation fort, so lange sich der Kochpunkt unter $+200^{0}$ erhält, wechselt dann die Vorlage und sammelt das dann Uebergehende besonders. Das flüchtigere von diesen Oelen nennt er *Térébène* und hält es für identisch mit Peucyl oder dem Oel, welches aus dem flüssigen salzsauren Terpenthinöl durch Behandlung mit Kalkerde erhalten wird. Das weniger flüchtige nennt er *Colophène*.

Das so erhaltene Térébèn enthält häufig noch ein wenig unverändertes Terpenthinöl. Ob dies der Fall sei, zeigt sich in dem Biot'schen Polarisations-Instrumente durch eine geringe Rotation

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 37.

(in Betreff welches Verfahrens ich auf den Jahresb. 1840, S. 176) verweise, welche von Terpenthinöl herrührt, denn das Térébèn zeigt keine Spur von Rotation. Es wird dann mit sehr wenig Schwefelsäure vermischt und auf die angeführte Weise rectificirt. Sein Geruch ist eigenthümlich, mehr angenehm. Es besitzt das specif. Gewicht des Terpenthinöls, sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Gestalt. Auch hat es denselben Kochpunkt und dieselbe Zusammensetzung. Leitet man trocknes Salzsäuregas in dasselbe, so verbindet es sich damit, und nach dem Wegspülen des Ueberschusses an Salzsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Auswaschen mit Wasser hat man einen flüssigen farblosen Körper, dessen Geruch dem des Térébèns sehr ähnlich ist, und dessen specif. Gewicht bei + 20° = 0,902 ist. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,29	40	78,16
Wasserstoff . .	10,68	66	10,53
Chlor	11,03	2	11,31,

$= C^{40} H^{66} + Cl$. Dies entspricht einer Verbindung von 1 Vol. Salzsäuregas und 2 Volumen Térébèngas, und er enthält nur halb so viel Chlor, wie die flüssige Verbindung, welche aus Terpenthinöl mit Salzsäuregas erhalten wird. Er nennt ihn daher Monohydrate de Térébène, und er betrachtet ihn folglich als den ersten Verbindungsgrad desselben Radicals mit Salzsäure enthaltend. Aber wenn sich der erste Verbindungsgrad nicht durch Ueberschuss von Salzsäure, den er in sich condensirt hat, in den anderen ver-

wandeln lässt, so muss dieses eine Ursache haben, und es scheint dann die Vermuthung wahrscheinlich, dass das mit Schwefelsäure hervorgebrachte Térébèn nicht Peucyl ist, sondern ein anderes damit isomerisches Oel, welches sich nur mit halb so viel Salzsäure verbinden kann, zumal da die Verschiedenheit in der Sättigungscapacität als ein zuverlässiger Beweis angesehen werden kann, dass das Atomgewicht verschieden ist, ungeachtet das specif. Gewicht in Gasform gleich ist.

In Rücksicht auf die flüssige Verbindung des Terpenthinöls mit Salzsäure, die $= C^{20}H^{34} + Cl$ ist, gibt er an gefunden zu haben, dass sie schwierig frei von der festen Verbindung erhalten werden könne, und er hält es für wahrscheinlich, dass sie nach der Abkühlung bis zu — 15° noch etwas mehr als die Hälfte an Gewicht von der letzteren Verbindung aufgelöst enthalte, wenigstens hat er aus einer solchen durch rasche Destillation noch bis zu 39 Procent abgeschieden. Wodurch also wahrscheinlich die im letzten Jahresberichte, S. 347, von ihm gemachte Angabe, dass sich die flüssige allmälig in die krystallisirte verwandeln, nun berichtigt wird.

Mit *Bromwasserstoffsäure* verbindet sich das Térébèn auf ähnliche Weise. Die Verbindung reinigt er auf die Art, dass er in den unteren Theil eines an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohrs ein wenig Amiant und darauf ein Gemisch von Kreide, Chlorcalcium und Blutlaugenkohle legt, wodurch sie filtrirt und zugleich frei von Säure, farblos und trocken erhalten wird. Sie hat 1,021 specif. Gewicht bei + 24°, riecht wie die Chlorverbindung, hat

deren Zusammensetzung und wird in der Luft allmälig gefärbt.

Deville hat auch die Verbindung des Terpenthinöls mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Man erhält eine krystallisirte und eine nicht krystallisirte Verbindung, beide von derselben Zusammensetzung, wie die Chlorverbindungen, denen sie in allen Stücken ähneln, aber sie zersetzen sich allmälig durch Zutritt der Luft.

Mit *Jodwasserstoffsäure* wird eine analoge Verbindung von $C^{40} H^{66} + I$ erhalten. Man leitet das Gas bis zur völligen Sättigung in Térébèn. Es entsteht eine rothe Flüssigkeit, die freies Jod aufgelöst enthält, welches man durch Schütteln mit schwacher Lauge, verdünntem Alkohol oder mit Quecksilber ausziehen kann. Sie ist dann farblos, hat 1,084 specif. Gewicht bei + 21 und einen angenehmen campherartigen Geruch.

Das Terpenthinöl gibt mit Jodwasserstoffsäure eine gesättigte Verbindung, aus welcher bei höheren Kältegraden nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte, die aber aus $C^{20} H^{34} + J$. zusammengesetzt war, und 1,5097 specif. Gewicht bei + 15° hatte. Sie absorbirt Sauerstoff aus der Luft und schwärzt sich durch freigewordenes und darin aufgelöstes Jod. Kali zieht allmälig daraus die Jodwasserstoffsäure, wiewohl nicht vollständig.

Terpenthincampher mit Chlor.

Deville fand, dass der Terpenthincampher, $C^{20} H^{34} \cdot Cl$, langsam Chlorgas absorbirt und dadurch flüssig aber zugleich auch gelb wird. Dieses Liquidum hat wenig Dauerhaftigkeit und es verwandelt sich in kurzer Zeit in einen krystallisirenden Körper, wobei sich Salzsäuregas entwi-

ckelt mit einer explosionsähnlichen Heftigkeit, und dies geschieht so wohl in der Luft, als auch wenn man es in dem Chlorgase lässt. Der krystallisirte Körper hat im Aeussern alle Aehnlichkeit mit dem Terpenthincampher, und riecht schwach nach Reinette-Aepfeln. Er hat bei + 8° ein specif. Gewicht von 1,50, keine Rotationskraft, schmilzt zwischen + 100° und + 115°, zersetzt sich bei der Destillation, gibt viele Salzsäure, flüssige und feste Destillationsproducte, und lässt Kohle zurück. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,24	20	44,35
Wasserstoff	4,81	24	4,51
Chlor . .	50,94	8	51,14.

Dies gibt die Formel $C^{20}H^{24}Cl^{8}$, welche durch 4 dürfte dividirt werden können zu $C^{5}H^{6}$ + €l. Deville glaubt, dass die rasche Entwickelung der Salzsäure eine Verbindung ausweise von diesem Chlorid mit Salzsäure, die sich durch eine nicht ausgemittelte Ursache ganz schnell zersetze.

Terpenthinöl mit Salzbildern und Säuren.

Leitet man Chlorgas in Terpenthinöl, so wird es unter Erwärmung und unter Entwickelung von Salzsäuregas absorbirt. Im Anfange muss es abgekühlt und das Chlorgas langsam eingeleitet werden, was man nachher rascher einströmen lässt und so lange fortsetzt, bis das Product mit Chlor übersättigt ist. Auch hier zeigt sich hernach die eben erwähnte heftige Entwickelung von Salzsäuregas. Das erhaltene Product bildet nach der Wegnahme des Chlorüberschusses eine schwerflüssige, selbst zähe, farblose Flüssigkeit von 1,86 specif. Gewicht, zeigt eine Rotation nach rechts, während Terpenthinöl und dessen Verbin-

dungen sie nach links haben. Gibt bei der trocknen Destillation ganz ähnliche Producte, wie der vorhergehende Körper und hat auch ganz dieselbe Zusammensetzung, nämlich $= C^{20}H^{24}Cl^{8}$ oder $C^{5}H^{6} + Cl$. Die Veränderung in der Richtung der Rotation ist merkwürdig. Ohne sie sollte man die erhaltenen Körper als eine Verbindung von zwei Chlorüren betrachten können, jede gebildet aus ihrem der beiden Oele.

Brom veranlasst die Bildung eines ganz ähnlichen und gleich zusammengesetzten Bromürs, dessen specif. Gewicht $= 1{,}975$ bei $+ 20^{0}$ ist.

Jod gibt, wenn man es in kleinen Portionen nach einander in abgekühltem Terpenthinöl auflöst, eine Lösung, die dunkelgrün wird. Wird Jod im Ueberschuss zugesetzt, so entwickelt sich Jodwasserstoffsäure, während eine zähe Flüssigkeit überdestillirt, welche durch Kalihydrat farblos wird.

Fluorwasserstoffsäure scheint sich nicht mit Terpenthinöl zu verbinden, wenigstens behält das Oel seine Flüssigkeit und Rotation, wiewohl es gelb wird. Bei der Analyse gab es 3 Proc. Verlust, der Fluor gewesen sein kann. Kiesel-Fluorwasserstoffsäure gibt damit keine Veränderung. Ebenso verhält sich verglaste Phosphorsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird das Oel verharzt. Das Harz verbindet sich mit Alkalien und scheint Ameisensäure zu enthalten, erkennbar durch den Geruch. Bei der Einwirkung entwickelte sich Stickgas, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas. Gasförmig in Terpenthinöl geleitete salpetrige Säure verwandelt dieses in ein schwarzes Harz, die Masse erhitzt sich und es destillirt ein rothes

Oel über, welches sowohl nach Terpenthinöl als auch nach Bittermandelöl riecht.

Leitet man Dämpfe von Terpenthinöl, gemischt mit Kohlensäuregas, durch ein Rohr, welches nicht völlig bis zum dunklen Glühen erhitzt worden ist, so erhält man ein gelbes, leichtflüssiges Oel, welches dem Aceton ähnlich riecht, aber viel Brenzliches enthält. Zugleich bilden sich Wasser und Kohlenoxyd.

Wasserfreie Schwefelsäure wirkt wie die wasserhaltige. Concentrirte Essigsäure wird von Terpenthinöl in der Wärme aufgelöst, beim Erkalten aber wieder abgeschieden. Nach Monaten hat keine Einwirkung zwischen ihnen stattgefunden. Kaustische Alkalien wirken nicht darauf.

Colophène. Wir kommen nun wieder auf das weniger flüchtige Oel zurück, welches durch Schwefelsäure aus Terpenthinöl hervorgebracht wird, und welches Deville Colophène genannt hat. Es wird ein Paar Mal über Antimonkalium rectificirt. Es ist ein schwerflüssiges Oel, farblos im Durchsehen, aber es ist, gehalten in einer gewissen Richtung und gegen einen dunklen Körper gesehen, dunkelblau. Specif. Gewicht = 0,94. Kocht zwischen + 310° und + 315°. Seine Zusammensetzung ist mit der des Terpenthinöls gleich = $C^{10}H^{16}$. Sein specif. Gewicht in Gasform scheint, nach dem Versuch, der jedoch kein befriedigendes Resultat gegeben hat, zu urtheilen, doppelt so gross zu sein, wie das des Terpenthinöls, = 9,516. Der Versuch gab jedoch über 11. Es absorbirt Salzsäuregas und färbt sich dabei indigoblau, aber kohlensaure Kalkerde nimmt die Salzsäure grösstentheils wieder weg. Ueber Baryt

destillirt wird das Colophèn ohne Dichroismus wieder erhalten.

Chlor wird ohne Entwickelung von Salzsäuregas absorbirt, dabei verwandelt sich das Colophèn in einen harzähnlichen Körper, der, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und an einem kalten Ort stehen gelassen, Krystalle absetzt, die aus $C^{20}H^{32}Cl^{4}$ oder $C^{10}H^{16} + Cl$ bestehen oder sich dieser Zusammensetzung nähern sollen. Das nicht Krystallisirende enthält mehr Chlor.

Wird in das geschmolzene Harz Chlorgas eingeleitet, so entwickelt sich Salzsäuregas und man erhält andere Producte, die nicht genauer untersucht worden sind.

Reinsch *) hat Fluorwasserstoffsäure in Terpenthinöl aufgefangen, in der Absicht auszumitteln, ob diese Säure damit ein ähnliches Product hervorbringt, wie die Salzsäure. Aber es setzte sich nichts Krystallinisches ab, es sammelte sich eine braune Flüssigkeit auf dem Boden, und, so weit nach der Beschreibung geurtheilt werden kann, erlitt das Terpenthinöl dabei eine ähnlich beschaffene Metamorphose, wie durch die Schwefelsäure bei Deville's Versuchen.

Citronenöl und Bergamottöl.

Jonas **) hat angegeben, dass Citronenöl, wenn man darin ein wenig Phosphor auflöst, seinen Geruch ganz verändert und dann nach Oleum melissae riecht.

Soubeiran und Capitaine ***) haben auf Veranlassung von Ohme's Untersuchung über

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 316.

**) Annal. der Chem. und Pharmacie, XXXIV, p. 239.

***) Daselbst, XXXV, p. 213.

das Bergamottöl (Jahresb. 1841, S. 348), dieses Oel ebenfalls analysirt und erhielten dabei variirende Resultate, wenn sie die, in ungleichen Perioden der Destillation übergehenden Oelportionen für sich auffingen; sie schliessen daraus, dass es ein Gemisch von mehreren Oelen sei *). Sauerstoff war in allen enthalten. Als sie das Bergamottöl mit wasserfreier Phosphorsäure vermischten, erhitzte und färbte es sich. Abgegossen von dem sauren Magma und destillirt, erhielten sie ein Oel, welches wie Terpenthinöl roch und dieselbe Zusammensetzung wie dieses hatte. Die saure Masse unter dem Oel soll eine Bergamo-Phosphorsäure enthalten, die mit Kalk ein lösliches Salz gibt.

Pfeffermünzöl. Kane **) behauptet, dass seine Formel für das Pfeffermünzöl (Jahresb. 1840, S. 482) besser mit dem Resultat von Walters Analyse des Stearoptens (a. angef. Orte) übereinstimme, als die von letzterem dafür aufgestellte Formel, da Walter in seinen Analysen 77,68 Proc. Kohlenstoff erhalten habe, ungeachtet das Oel nach seiner Formel, $C^{20}H^{40}O^{2}$, nicht mehr als 77,27 Proc. enthalten kann. Nach Kane's Meinung sei es also klar, dass es $C^{21}H^{40}O^{2}$ ist.

Lorbeeröl. Brandes ***) hat mit dem flüchtigen Theil des

*) Diese Beobachtung hatte auch Ohme bereits gemacht. Das Oel, welches bei der Destillation des rohen Oels mit Wasser zuerst überging, enthielt nur $2\frac{1}{2}$ Proc. Sauerstoff. Ohme nahm zur näheren Untersuchung nur diejenige Portion, die einen constanten Siedepunkt zu haben und nicht weiter in andere Oele theilbar zu sein schien. W.

**) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 439.

***) Archiv der Pharmacie, XXII, p. 160.

Lorbeeröls, Oleum Lauri, analytische Versuche angestellt. Wird das Oel für sich destillirt, so erhält man im Anfange der Destillation ein Oel, welches sauer reagirt. Wird es mit Wasser destillirt, so ist das Zurückbleibende sauer. Wird es dann mit Kalihydrat destillirt, so scheint es in seiner grössten Reinheit erhalten zu werden. Es besteht dann aus 83,075 Kohlenstoff, 11,204 Wasserstoff und 5,721 Sauerstoff, was ganz mit der Analyse des Campheröls von Martius und Richter (Jahresb. 1841, S. 379) übereinstimmt, dem es auch so vollkommen ähnlich ist, dass es dasselbe Oel zu sein scheint.

Ein flüchtiges Oel, welches in England *Laurel oil* genannt wird, ist von anderer Art. Brandes fand darin 77,146 Kohlenstoff, 9,974 Wasserstoff und 12,830 Sauerstoff.

Oleum Dracunculi.

Laurent*) hat eine Untersuchung mit dem flüchtigen Dragonöl, Oleum Dracunculi, angestellt. Es hat 0,945 specif. Gewicht in flüssiger Form und 6,157 in Gasform. Sein Kochpunkt ist + 205. Seine Zusammensetzung wird durch $C^{24}H^{32}O^{2}$ ausgedrückt. Werden die Volumina von diesen zusammenaddirt und deren Gewicht durch 4 dividirt, so fällt das specif. Gewicht des Gases zu 6,158 aus. Es verbindet sich mit Schwefelsäure zu Dragonschwefelsäure, deren Barytsalz aus $\dot{B}a + \dddot{S}C^{24}H^{32}O^{2}$ besteht. Mit Salpetersäure veranlasst dieses Oel die Bildung von nicht weniger als 5 neuen krystallisirenden Säuren, die aber noch nicht weiter beschrieben worden sind. Vermuthlich werden die Versuche, aus denen diese Re-

*) Comptes Rendus. 1 Sem. 1840, p. 531.

sultate abgeleitet werden, später mitgetheilt werden. Das flüchtige Wermuthöl verdient aus demselben Gesichtspunkte untersucht zu werden.

Oleum Sabinae. Das flüchtige Sadebaumöl hat nach demselben Chemiker dieselbe Zusammensetzung, wie Terpenthinöl.

Oleum Carvi. Voelckel*) hat das Kümmelöl untersucht. Ueber Chlorcalcium getrocknet hat es 0,938 specif. Gewicht und + 205° Kochpunkt. Durch Destillation und Auffangung des Destillats in 4 verschiedenen Portionen wurden Oele erhalten, die zwar den Geruch des Kümmelöls besassen, welche aber einen ungleichen Kochpunkt und eine ungleiche Zusammensetzung hatten. Die beiden ersten hatten + 193° bis + 195°, das dritte + 213° und das vierte + 228° Kochpunkt. Die vier Portionen wurden analysirt und gaben folgende Resultate:

	1	2	3	4
Kohlenstoff	86,099	85,204	82,126	78,603
Wasserstoff.	11,090	10,517	9,327	9,217
Sauerstoff .	2,811	4,279	8,047	12,180.

Vergleicht man den Sauerstoffgehalt, so zeigt es sich, dass er mit dem Kochpunkte steigt, und dass also das Kümmelöl aus mehr als aus einem flüchtigen Oel besteht. Es ist zu vermuthen, dass es aus einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien bestehe. Vergleicht man den Kohlenstoff und Wassserstoff in den Analysen, so zeigt es sich, dass die Oele diese nicht in gleicher relativer Atomzahl enthalten. Durch Destillation über kaustisches Kali konnten diese Oele nicht besser geschieden werden. Sie absorbiren Salz-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p, 308.

säuregas, aber das Oel geht bei der Destillation ohne einen Gehalt an Säure über.

Cahours und Gerhardt *) haben das flüchtige Oel von Cuminum cyminum analysirt. Dieses Oel ist, so wie es im Handel vorkommt, ein Gemisch von zwei Oelen, von denen das eine sauerstofffrei ist und + 165° Kochpunkt hat, und das andere Sauerstoff enthält. Das letztere ist $C^{20}H^{24}O^{2}$. Es ist farblos, oder schwach gelblich und von starkem Geruch. Es verändert sich bei der Destillation, besonders wenn diese langsam geschieht. Dieses kann aber grösstentheils verhindert werden, wenn man einen Strom von Kohlensäuregas durch den Destillations-Apparat leitet. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, verändert es sich langsam, ein Aequivalent Wasserstoff wird auf Kosten der Luft zu Wasser oxydirt und dabei 1 Atom Sauerstoff von dem Oel aufgenommen, wodurch es sich in eine eigenthümliche Säure, die *Cuminsäure*, $= C^{20}H^{22}O^{3} + \dot{H}$ verwandelt. Diese Säure wird augenblicklich hervorgebracht, wenn man das flüchtige Cuminöl tropfenweise in geschmolzenes, wasserhaltiges, kaustisches Kali fallen lässt; es entwickelt sich Wasserstoffgas und das Kali verbindet sich mit der Cuminsäure. Dies erfolgt so rasch, dass man in einer Stunde ein Paar Pfund Säure bereiten könnte. Sie wird auch erhalten, wenn man das sauerstoffhaltige Cuminöl mit einer Lösung von Kalibichromat und Schwefelsäure schüttelt.

Oleum Cumini.

Die Cuminsäure ist im reinen Zustande fest, farblos, krystallisirt in langen Prismen, hat einen

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 309.

säuerlichen brennenden Geschmack, lässt sich unverändert sublimiren, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und schiesst daraus in voluminösen Krystallen an. Mit der vierfachen Gewichtsmenge Baryt destillirt, gibt sie ein farbloses, flüchtiges, gewürzhaft riechendes Oel, dessen Kochpunkt + 144° ist. Es besteht aus $C^{18}H^{24}$ und es entsteht dadurch, dass von $C^{20}H^{24}O^{4}$ (der Formel der wasserhaltigen Säure) 2 Atome Kohlensäure = $C^{2}O^{4}$ abgehen, so dass $C^{18}H^{24}$ übrig bleibt. Dieser Körper, welchen sie *Cumen* nennen, hat viele äussere Aehnlichkeit mit Benzin, er gibt mit rauchender Schwefelsäure eine eigne Cuminschwefelsäure, und mit rauchender Salpetersäure einen Körper, welcher völlige Analogie mit Nitrobenzid hat.

Die Bildung der Cuminsäure aus dem flüchtigen Cuminöl hat völlige Analogie mit der der Benzoësäure aus Bittermandelöl, und in Folge dieser Analogie erhält man auch damit Verbindungen mit Salzbildern. Sie haben davon zwei analysirt, nämlich die mit Chlor = $2C^{20}H^{24}O^{3} + C^{20}H^{24}Cl^{3}$, und die mit Brom, welche dieselbe Formel hat.

Mit Kalium *) bringt der sauerstoffhaltige Theil des Cuminöls eine Verbindung hervor, die aus $K + C^{20}H^{24}O$ besteht und welche durch den Einfluss von Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas wieder in Kali und unverändertes Oel verwandelt wird.

Oleum Foeniculi.

Cahours **) gibt an, dass das Elaeopten aus

*) L'Institut, 1840, p. 407.

**) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 313.

dem flüchtigen Fenchelöl aus zwei Oelen bestehe, einem sauerstoffhaltigen, mit dem Stearopten des Anisöls isomerischen, und einem anderen von der Zusammensetzung des Terpenthinöls. Es verbindet sich mit Stickoxydgas zu einem krystallisirenden Körper, welcher aus $C^{15} H^{24} N^2 O^4$ besteht.

Oleum Anisi. Metamorphosen desselben.

Derselbe Chemiker *) gibt von dem Stearopten des Anisöls an, dass seine Zusammensetzung $= C^{22} H^{26} O^2$, und nicht, wie dies nach den Analysen von Blanchett und Sell berechnet worden ist, $= C^{10} H^{12} O$ sei. Das Gas davon hat 5,68 specif. Gewicht, welches der vierte Theil von der Summe des Gewichts seiner Bestandtheile in Gasform ist. Mit Chlor und Brom gibt es Verbindungen. Die mit Chlor ist flüssig und hat die Formel $C^{22} H^{20} Cl^6 O^2$. Die mit Brom ist krystallisirt, aber nach derselben Formel zusammengesetzt.

Wird das Anisstearopten mit schwacher Salpetersäure von 1,15 specif. Gewicht behandelt, so verwandelt es sich in eine eigne Säure, die *Anisinsäure*, deren Zusammensetzung $= \dot{H} + C^{16} H^{12} O^5$ ist. Wird sie dagegen mit starker Salpetersäure behandelt, so bildet sich auch wohl diese Säure, aber sie verliert dann 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, worauf sie sich mit der Salpetersäure verbindet zu *Anisinsalpetersäure*, die aus $\dot{H}\ddot{\ddot{N}} + C^{16} H^{10} O^4$ besteht, worin das Wasser gegen Basen ausgewechselt wird. Cahours welcher sich zur Substitutions-Theorie bekennt, betrachtet sie als aus $C^{16} \frac{\ddot{\ddot{N}}}{H^{10}} + 5 O$ zu-

*) Daselbst, XXXV, S. 313.

sammengesetzt, d. h. 1 Aequivalent $\ddot{N}$ ist darin substituirt und spielt darin dieselbe Rolle wie 1 Aequivalent Wasserstoff. Wasserhaltige Schwefelsäure bringt damit einen festen Körper hervor, und rauchende Schwefelsäure im Ueberschuss löst das Oel auf. Wasser fällt das Oel wieder aus, wird aber die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bleibt darin ein lösliches Barytsalz zurück. Beim Behandeln des Anisöls mit einem Gemisch von kaustischem Kali und Kalk entsteht eine andere noch nicht untersuchte Säure.

Oleum Cascarillae.

Voelckel *) hat das flüchtige Cascarillöl untersucht. Es ist dunkelgelb, von angenehmem Geruch und 0,909 specif. Gewicht. Es fängt bei + 180° an zu kochen, aber der Kochpunkt steigt unaufhörlich. Das zuerst übergehende ist nach der Rectification mit Wasser farblos, leichtflüssig, von + 173° Kochpunkt und 0,862 specif. Gewicht, riecht anders wie das rohe Oel. Die darauf folgenden Portionen werden allmälig dicker und weniger leichtflüssig und riechen weniger gut, als das rohe Oel. Bei der Analyse wurden erhalten von der

	ersten Portion,	zweiten Portion
Kohlenstoff . .	86,926	82,021
Wasserstoff . .	10,487	10,267
Sauerstoff . . .	2,587.	7,712.

Voelckel schliesst daraus, dass das Cascarillöl aus einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oel gemischt sei, die durch Destillation nur unvollkommen geschieden werden.

*) Daselbst, XXXV, p. 397.

Flüchtige Oele aus Elemi und Olibanum.

Stenhouse*) hat das flüchtige Oel aus dem Elemiharze untersucht. Dieses gab bei der Destillation mit Wasser 3½ Proc. Oel. Es ist farblos, riecht wie das Harz, hat einen scharfen Geschmack, 0,852 specif. Gewicht bei + 24° und + 166° Kochpunkt. Löst sich wenig in Spiritus, aber mischt sich nach allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol und Aether. Es hat ganz dieselbe Zusammensetzung wie Terpenthinöl und verhält sich auch zu den Reagentien wie dieses, aber seine Verbindung mit Salzsäure ist flüssig.

Derselbe Chemiker hat auch das Oel aus Olibanum untersucht. Das Harz gibt bei der Destillation mit Wasser 4 Proc. Oel, welches farblos ist, wie Terpenthinöl riecht, aber unangenehmer, bei + 162° kocht und 0,866 specif. Gewicht hat bei + 24°. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	85,07	84,66	85,23	32	85,61.
Wasserstoff .	11,26	11,25	11,29	56	11,18
Sauerstoff . .	3,64	4,09	3,48	1	3,21.

Es ist klar, dass diese Zusammensetzungsformel keine grosse Zuverlässigkeit haben kann, so lange sie nur auf der Analyse beruht.

Oleum Rutae.

Will**) hat das flüchtige Oel aus Ruta graveolens untersucht, erhalten durch Destillation mit Wasser. Es ist grüngelb, hat einen starken, nicht angenehmen Geruch, welcher dem der Pflanze ähnlich ist, und einen bitter scharfen, gewürzhaften Geschmack. Ist nicht besonders dünn-

*) Daselbst, XXXV, p. 304.

**) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 235.

flüssig und hat 0,837 specif. Gewicht bei + 18°. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . .	77,57
Wasserstoff . .	12,87
Sauerstoff . . .	9,56.

Für sich destillirt, fängt es bei + 218° an zu kochen und der Kochpunkt steigt bis auf + 245°. In der Retorte bleibt ein schwerflüssigerer, braun gefärbter Theil zurück. Das Destillat ist farblos und hat 0,831 bis 0,838 specif. Gewicht. Es kann rectificirt werden, ohne einen besonders braungefärbten Rückstand zu hinterlassen. Sein Kochpunkt fällt zwischen + 218° und + 245°. Sein Gas hat 7,892 specif. Gewicht. Das Oel absorbirt Salzsäuregas und wird dabei braun, aber Wasser zieht die Säure wieder aus und scheidet das Oel farblos ab. Schwefelsäure löst das Oel mit schöner rothbrauner Farbe, aber Wasser fällt es daraus. Die Säure gibt darauf kein lösliches Salz mit Baryt. Chlorgas wird unter Entwickelung von Salzsäuregas absorbirt, und bringt eine farblose, zuletzt dicke Verbindung hervor. Die Zusammensetzung des Oels war:

	1	2	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,60	76,75	28	76,72
Wasserstoff . .	12,59	12,65	56	12,52
Sauerstoff . . .	10,81	10,60	3	10,76.

Das specif. Gewicht, berechnet nach diesem Atomverhältniss und genommen zu $1/4$ von den specif. Gewichten der Bestandtheile, ist = 7,69.

Ungeachtet dieser guten Uebereinstimmungen scheint doch die Veränderlichkeit des specif. Gewichts und des Kochpunktes auszuweisen, dass dieses Oel aus zweien gemischt ist.

Campher.

Laurent*) gibt an, dass sich der Campher mit Brom zu einem krystallisirenden Körper verbindet, welcher aus 1 Atom Campher und 1 Doppelatom Brom besteht. Er zerfliesst in der Luft, wobei sich Brom entwickelt, und sowohl die Destillation als auch kaustisches Ammoniak ziehen Brom daraus aus, mit Zurücklassung von Campher. Nach Deville**) gibt auch Chlor eine Verbindung mit Campher, die aber flüssig ist. Das Chlor wird eben so leicht abgeschieden. Die Verbindung, in die Sonne gestellt, explodirt, aber der Campher bleibt dabei grösstentheils unverändert.

Camphora de Barros.

Pelouze***) hat die Camphersorte untersucht, welche im Droguerichandel unter dem Namen Camphora de Barros oder de Borneo vorkommt und von Dryobalanops camphora abstammt.

Dieser Baum bringt zwei Arten von flüchtigen Oel hervor, ein festes und ein flüssiges. Das feste sitzt in Höhlungen des Holzes, das flüssige wird durch Einschnitte in junges Holz erhalten.

Das feste ist der eigentliche Camphora de Barros. Er kommt in krystallinischen Massen vor. Die Krystalltheile davon sind farblos, durchscheinend, spröde und riechen zugleich nach Campher und Pfeffer. Die Krystalle bilden reguläre, sechsseitige Prismen, welche dem rhomboëdrischen System angehören. Sie sind leichter als Wasser, schmelzen bei + 198° und kochen bei + 212°, wobei das Oel unverändert überdestillirt. Sie sind

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 498.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 58.

***) Journ. de Pharm. XXVI, p. 645.

wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Zusammensetzung = $C^{10}H^{18}O$, sie enthalten also 1 Aequivalent Wasserstoff mehr als gewöhnlicher Campher. Der entscheidendste Beweis dafür ist, dass sie, in der Wärme mit mässig starker Salpetersäure behandelt, Stickoxydgas entwickeln, während sich die Verbindung der Salpetersäure mit gewöhnlichem Campher bildet, welche wie ein Oel auf der Flüssigkeit schwimmt. Wasser zieht daraus die Salpetersäure und lässt gewöhnlichen Campher zurück, der in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung identisch ist mit dem Campher von Laurus camphora. Wird er mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so nimmt diese ein Atom Wasser auf, während ein flüchtiges Oel übergeht, welches aus $C^{10}H^{16}$ besteht.

Das flüssige Oel aus Dryobalanops camphora hat einen eignen, terpenthinartigen Geruch, ist leichter als Wasser, kocht bei + 165°, verbindet sich mit Salzsäure und besteht aus $C^{10}H^{16}$, gleichwie das eben erwähnte Oel und wie Terpenthinöl, womit es jedoch keine gleiche Rotation hat. In schlecht verschlossenen Flaschen saugt es allmälig Sauerstoff aus der Luft ein und verwandelt sich damit in gewöhnlichen Campher, ohne dass sich dabei Kohlensäuregas entwickelt. Es ist also ohne Widerrede das Radical des Camphers, und der Campher besteht aus 1 Atom von diesem Radical und 1 Atom Sauerstoff.

Bittermandelöl, Producte seiner Metamorphosen.

Zinin*) hat einige Producte der Metamorphose des Bittermandelöls beschrieben. Bekanntlich ver-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 186.

ändert das Bittermandelöl, wenn es in einem verschlossenen Gefässe mit den Hydraten von Kali, Baryt oder Kalk lange stehen gelassen wird, gänzlich seine Natur, ohne dass seine Zusammensetzung sich verändert, und wird zu dem Körper, welchen man Benzoin genannt hat. Zinin hat gezeigt, dass diese Metamorphose viel schneller vor sich geht, wenn man das Bittermandelöl in eine Lösung von Cyankalium schüttet; sie geht sogar nach wenigen Augenblicken vor sich, wenn das blausäurehaltige Bittermandelöl in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wird, welche Lösung dann gewöhnlich zu einem Haufwerk von Benzoïnkrystallen erstarrt. Sie sind gelb von dem Harz, welches das Kali mit dem Alkohol hervorbringt, von dem sie aber durch Umkrystallisirung mit Alkohol zu reinigen sind. Auch verwandelt eine Lösung von Cyankalium in Alkohol das blausäurefreie Bittermandelöl sehr schnell in Benzoin.

Ein Bittermandelöl, welches sehr reich an Blausäure ist, gibt ein anderes Product, welches nachher erwähnt werden soll, dies wird jedoch verhindert, wenn man aus einem Theil die Blausäure wegnimmt, und ihn dann dem anderen Theil wieder zumischt.

Um das Benzoïn völlig rein zu bekommen, muss es zunächst in kochendem Wasser aufgelöst und, nachdem es sich daraus wieder abgeschieden hat, aus einer Alkohollösung krystallisirt werden.

Bekanntlich hat Laurent gefunden, dass Chlor aus dem Benzoin 2 Atome Wasserstoff wegnimmt, und es von $C^{14}H^{12}O^{2}$ in $C^{14}H^{10}O^{2}$ verwandelt. Dieser Körper hat den Namen Benzil

aus dem Grunde erhalten, weil er ihn für die Verbindung des Radicals der Benzoësäure mit 2 Atomen Sauerstoff hielt, welche Benzoyl genannt worden ist, welcher Name später für das Radical der Benzoësäure angewendet worden ist. Zinin hat gezeigt, dass dieser Körper leicht erhalten wird, wenn man reines Benzoin in gelinder Wärme mit concentrirter farbloser Salpetersäure behandelt. Es entwickelt sich Stickoxydgas und auf der Oberfläche schwimmt ein gelbliches Oel, welches bald völlig durchsichtig wird, worauf alle Einwirkung zwischen dem Oel und der Säure aufhört. Dieses Oel ist reines Benzil, welches durch Auflösen in Aether in zolllangen, ein Paar Linien dicken, farblosen und durchscheinenden, sechsseitigen Prismen erhalten werden kann.

Wird Bittermandelöl (mit oder ohne Blausäuregehalt) mit ¼ seines Gewichts fast wasserfreier Blausäure vermischt und das Gemisch zu einer Lösung von Kalihydrat in 6 bis 8 Th. Alkohol gesetzt, und die Lösung dann gelinde erwärmt, so bildet sich nach einer Weile ein weisser, käsiger, gefällter Körper, den man von der Mutterlauge abscheidet und mit Wasser auskocht. Nach dem Trocknen bildet er eine weisse, abfärbende, leichte, zusammenhängende Masse, die sich zuweilen ins Grüne zieht. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs smaragdgrüner und darauf rother Farbe, woraus er jedoch durch Wasser unverändert gefällt wird. Er ist unlöslich in Salzsäure und in Kalihydrat. Wird durch Salpetersäure zersetzt. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	78,40	23	77,22
Wasserstoff .	5,09	18	4,99
Stickstoff . .	7,76	2	7,87
Sauerstoff . .	8,75	2	8,92.

Er entsteht also aus 2 Atomen Cyanwasserstoffsäure und 3 Atomen Bittermandelöl, die 2 Atome von diesem Körper hervorbringen. Er ist offenbar eine Verbindung von dem Cyanür eines organischen Radicals mit dessen Oxyd. Mit Benzoin und Blausäure bildet sich nichts Aehnliches. Dieser Körper hat keinen Namen erhalten.

Benzil dagegen, in kochendem Alkohol gelöst und vermischt mit einer gleichen Gewichtsmenge fast wasserfreier Blausäure, setzt beim Erkalten eine Verbindung von beiden ab, in grossen, schönen, weissen, glasglänzenden Tafeln, entstanden durch Combination von einem Rhomboëder mit einem Prisma. Sie werden bei einer gewissen höheren Temperatur zersetzt, in Blausäure, welche weggeht, und Benzil, welches zurückbleibt. In Wasser können sie ohne Zersetzung gekocht werden. Sie bestehen aus $C^{14}H^{12}O^{2} + NC$ oder $C^{14}H^{10}O^{2} + HCy$. Zinin nennt sie *Cyanwasserstoff-Benzil.*

Wird die Benzillösung in Alkohol mit Ammoniak vermischt und 12 Stunden lang an einem warmen Ort stehen gelassen, so schiessen daraus irisirende, dünne und lange Nadeln und Blätter an, die fast unlöslich in Wasser sind, auch wenn Kalihydrat oder Ammoniak zugesetzt wird. In mit Ammoniak, Kali oder Salzsäure vermischtem Alkohol sind sie auflöslich und werden daraus wieder unverändert krystallisirt erhalten. In Al-

kohol gelöst wird ihre Zusammensetzung nicht durch salpetersaures Silberoxyd oder durch essigsaures Bleioxyd verändert.

Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,49	42	85,51
Wasserstoff . .	5,12	30	4,95
Stickstoff . . .	4,83	2	4,69
Sauerstoff. . .	4,56	2	4,85.

Die Alkohollösung, woraus sich dieser noch nicht benannte Körper abgesetzt hat, enthält benzoësaures Aethyloxyd und gibt beim Verdunsten Krystalle von einem anderen leichter löslichen, noch nicht untersuchten Körper.

Eine Benzillösung in Alkohol scheidet, wenn Schwefelwasserstoff in dieselbe geleitet wird, Schwefel ab, und gibt darauf mit Wasser ein gelbes, dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel, welches nicht genauer untersucht worden ist.

Laurent*) hat die Metamorphosen des Bittermandelöls mit Ammoniak und mit Schwefelammonium studirt und auf diese Weise eine Menge von neuen Verbindungen hervorgebracht, die ich hier in der Kürze anführen will, da ich vermuthlich in Zukunft Gelegenheit haben werde, darüber einen vollständigen Bericht zu erstatten, wenn er die Einzelheiten seiner Versuche herausgegeben haben wird. Ich führe sie unter seinen französischen Namen auf:

Hydrure de sulfobenzoyle, $C^{14}H^{10}S + HS$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Bittermandelöl in 10 Th. warmem Alkohol mit Schwe-

*) L'Institut, 1840, p. 362.

felammonium vermischt. Es fällt in Gestalt eines weissen Magmas nieder, welches, mit Alkohol gewaschen, eine weisse, stärkeähnliche Masse zurücklässt.

Hydrure de sulfazobenzoyle schiesst beim Verdunsten der ausgefällten Alkohollösung an und soll aus $C^{126}H^{108}N^4S^{12}$ bestehen.

Sulfhydrate d'azobenzoyle, $C^{14}H^{10}N^2 + HS$, wird erhalten, wenn man gleiche Volumina Bittermandelöl, Schwefelammonium und kaustisches Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe mehrere Monate lang der wechselseitigen Einwirkung überlässt, wobei die Masse krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung löst sich beim Kochen in Aether auf und schiesst daraus wieder an.

Azobenzoyline wird, ausser vielem Anderen, erhalten, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl längere Zeit mit kaustischem Ammoniak behandelt. Es ist schwerlöslich in Alkohol und schiesst aus der Lösung in kochendem Aether an. Soll bestehen aus $C^{28}H^{22}N^5$?

Azobenzoylide wird auf ähnliche Weise aus blausäurefreien Bittermandelöl erhalten und ist isomerisch mit dem vorhergehenden. Sobald die Masse krystallisirt ist, zieht Aether einen ähnlichen Körper aus mit Zurücklassung des Azobenzoilids.

Endlich *Hydrure de Benzoyline* (isomerisch mit Benzoin $C^{10}H^{12}O^2$) und *Hydrure d'azobenzoyline*, worüber die Angaben noch nicht so bestimmt sind, dass ich etwas Specielles darüber anführen kann.

Löwig und Weidmann*), deren Angaben Senföl.

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 218.

über die Zusammensetzung des Senföls im vorigen Jahresberichte, S. 376, angeführt wurden, haben den Niederschlag untersucht, welcher entsteht, wenn eine concentrirte Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit einer concentrirten Lösung der bekannten Verbindung des Senföls mit Ammoniak vermischt wird (Jahresb. 1837, S. 253). Dieser Körper ist in warmem Wasser löslich und setzt sich daraus beim Erkalten unverändert wieder ab. Beim Kochen wird er zersetzt, wobei sich Schwefelsilber abscheidet. In Wasser vertheilt lässt er sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen, wobei Schwefelsilber niederfällt und eine saure Auflösung gebildet wird. Nach genauer Sättigung mit Alkali und Verdunstung im Wasserbade bis zur Trockne zieht Aether Senföl-Ammoniak aus mit Zurücklassung eines salpetersauren Salzes. Sie haben das Salz durch Verbrennung analysirt und darin gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,57	8	17,25
Wasserstoff	2,67	16	2,82
Stickstoff	15,19	6	15,33
Schwefel	11,62	2	11,32
Sauerstoff	17,37	6	16,91
Silber	36,58	1	36,35.

Dies gibt:

1 At. salpeters. Silberoxyd $= 2N + 6O + Ag$

1 At. Senföl . . . . . $= 8C + 10H + 2N + 2S$

1 At. Ammoniak . . . $= 6H + 2N$

$= 8C + 16H + 6N + 2S + 6O + Ag$,

und entspricht vortrefflich der Analyse mit Schwefelwasserstoff.

Daraus ergibt sich gleichzeitig auch die Zusammensetzung der Verbindung des Senföls mit Ammoniak, welche dann ist $= C^8 H^{10} N^2 S^2 + NH^3$. Hierbei muss ich auf den wahrscheinlichen Umstand aufmerksam machen, dass die Verbindung des Senföl-Ammoniaks mit dem Silberoxyd vielleicht eine gepaarte Salzbase ist, in welcher Silberoxyd die Basis sein könnte und das Senföl-Ammoniak der Paarling, von ähnlicher Natur, wie die Reiset'schen und Gros'schen Basen (S. 104) und vielleicht auch wie das Salicylimid-Kupferoxyd (S. 265). Es verdient versucht zu werden, durch doppelte Zersetzung die Salpetersäure gegen Chlor, Schwefelsäure u. s. w. zu vertauschen, so wie auch die Basis selbst abzuscheiden. Aschoff's Versuche (Jahresb. 1837, S. 253) geben Veranlassung, analoge Basen auch von den Quecksilberoxyden mit Senföl-Ammoniak zu vermuthen.

Wird Senföl mit mässig starker Salpetersäure behandelt, so wirken sie sogleich auf einander ein, das Gefäss muss abgekühlt werden, es entwickeln sich dabei Stickoxydgas und salpetrige Säure, das Oel wird grünlich, verdickt und zuletzt in ein blasiges, schwefelgelbes Harz verwandelt und auch dieses bei fortgesetzter Einwirkung der Säure am Ende zerstört. Wird das Harz aus der sauren gelben Flüssigkeit herausgenommen und durch Waschen mit Wasser von Säure befreit, so besitzt es folgende Eigenschaften: Es schmilzt in der Wärme des Wasserbades zu einem gelben Liquidum, welches allmälig erhärtet und dann nach dem Erkalten spröde ist. Es zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen, ist un-

löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,65	24	34,07
Wasserstoff	3,12	24	3,02
Stickstoff	23,56	12	22,45
Schwefel	16,04	4	16,25
Sauerstoff	20,63	11	21,21.

Löwig und Weidmann haben daraus eine Formel mit Brüchen von Atomen berechnet, indem sie die hier angegebene Anzahl von Atomen zu $\frac{1}{5}$ nehmen. Sie betrachten dieses Harz als einen einzigen Körper, den sie *Nitrosinapylharz* nennen, ungeachtet sie gefunden haben, dass es aus zwei Körpern besteht, von denen einer sich in verdünntem kaustischen Alkali löst und daraus durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt wird, der andere dagegen darin unlöslich ist, oder sich erst nach langem Kochen mit concentrirter Kalilauge auflöst.

Wird die gelbe saure Flüssigkeit, welche übrig bleibt, wenn das Harz grösstentheils durch Salpetersäure zersetzt ist, im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsdicke verdunstet, um Salpetersäure abzuscheiden, so schiesst daraus Oxalsäure an, von der das Liquidum abgegossen wird. Die Flüssigkeit wird zur gänzlichen Entfernung von Salpetersäure weiter verdunstet, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei sich schwefelsaurer und oxalsaurer Baryt abscheiden, darauf die Baryterde vorsichtig durch Schwefelsäure ausgefällt, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, bis sie wie ein Oel fliesst. Sie erstarrt dann beim Erkalten zu einer wachs-

ähnlichen Masse, die sich im Wasser wieder auflöst und welche sie *Nitrosinapylsäure* genannt haben.

Nitrosinapylsäure.

Die Nitrosinapylsäure löst sich weder in Aether noch in Alkohol, reagirt stark sauer, gibt mit Baryt ein Salz, welches nach dem Verdunsten in Gestalt einer gelbrothen unkrystallinischen, glänzenden und spröden Masse zurückbleibt, die sich in Wasser wieder auflöst, aber in Alkohol und Aether unlöslich ist. An einem Punkt bis zur anfangenden Verkohlung erhitzt, fängt es Feuer, welches sich darauf plötzlich durch die ganze Masse verbreitet, und welches das Vorhandensein von Salpetersäure ausweist. Das Bleisalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser und fällt in gelben Flocken nieder, die sich in kochendem Wasser lösen. Sie haben sowohl das Barytsalz als auch das Bleisalz durch Verbrennung analysirt und geben dafür die Formel $\dot{R} + C^6H^6N^4S^{\frac{1}{3}}O^{5\frac{2}{3}}$.

Sie scheinen ihre Aufmerksamkeit nicht auf den Umstand gerichtet zu haben, dass Brüche von Atomen unwidersprechlich eine falsche Ansicht ausweisen, sie scheinen sich vorzustellen, dass das $\frac{1}{3}$ Schwefelatom das fehlende $\frac{1}{3}$ des sechsten Sauerstoffatoms substituire.

Ist die Analyse dieser Salze einigermaassen approximativ richtig, so scheint sie vorauszusetzen, dass hier gleichzeitig zwei Säuren gebildet werden, von welchen die eine den organischen Körper mit Schwefelsäure und die andere mit Salpetersäure verbunden enthält.

J. E. Simon *) hat Bussy's Versuche über

*) Poggend. Annal. L, p. 377.

die Bildung des Senföls (Jahresb. 1841, S. 377) wiederholt und dessen Angaben über myronsaures Kali und über die eigne Albuminart, das Myrosyn, vollkommen bestätigt gefunden, mit der Ausnahme, dass er das myronsaure Kali nicht krystallisirt erhielt. Wird die Lösung, worin dieses Salz enthalten sein soll, mit vielem Alkohol vermischt, so fällt ein nicht krystallinisches Magma nieder; setzt man aber nur wenig Alkohol allmälig zu, so erhält man krystallinische Flitter, die schwefelsaures Kali sind.

Er gibt ferner an, dass, wenn 1 Th. Senföl und 10 bis 12 Th. mit kaustischem Kali frisch gefällten und ausgewaschenen Bleioxyds zusammen mit Wasser in einem verschlossenen Gefässe an einem lauwarmen Orte stehen gelassen werden, sich Schwefelblei bildet und die Flüssigkeit einen Zwiebelgeruch bekommt, worauf man das Gemisch in gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdunstet, um den ganzen Schwefelgehalt abzuscheiden; der Rückstand, mit Wasser verdünnt und filtrirt, gibt nach dem Verdunsten einen krystallisirenden schwefelfreien Körper, welchen er *Sinapolin* nennt. Er schmilzt bei + 90°, kann darüber sublimirt werden, fängt aber über + 170° an zersetzt zu werden. Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt. Man könnte vermuthen, dass er sich durch Auswechseelung des Schwefels gegen den Sauerstoff des Bleioxyds bilde, in welchem Fall er, wenn nichts anders dabei gebildet wird, $= C^8H^{10}N^2 + 2O$ sein würde.

Sinapolin.

Durch Destillation des Senföl-Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure hat Simon eine Säure

erhalten, welche die Reactionen der Schwefelblausäure auf Eisenoxydsalze zeigte. Wird die Ammoniak-Verbindung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd behandelt, so wird der Schwefel weggenommen und der Rückstand der verdunsteten Flüssigkeit durch Aether in zwei Körper getheilt, die beide Salzbasen sind, welche sich in Alkohol und Wasser lösen. Die in Aether unlösliche wird bei der Verdunstung ihrer Lösung in Wasser in fester Gestalt und die andere in butterartiger Form erhalten. Diese Basen verdienen alle Aufmerksamkeit.

Oleum Cochleariae.

Simon*) hat ferner gezeigt, dass das flüchtige Oel der Cochlearia sich in allen seinen Reactionen dem Senföl gleich verhält. Aber das Oel selbst hat die Verschiedenheit, dass sein Kochpunkt + 159° ist, während das Senföl + 143° Kochpunkt hat.

Trockne Cochlearia gibt kein Oel, wird sie aber mit dem Mehl von weissem Senf vermischt und dann mit Wasser destillirt, so erhält man Oel. Das beim Trocknen des Löffelkrauts zerstörte Myrosyn wird durch das Myrosyn aus Senf ersetzt.

Boutron und Fremy**) geben an, dass beim sehr vorsichtigen Einleiten von Chlor in Senföl seideglänzende Krystalle von einem sublimirbaren Körper niederfallen, die sich in Alkohol lösen, aber in Wasser und Aether unlöslich sind. Durch Kalihydrat werden sie in eine harzähnliche Masse verwandelt, die das Alkali nicht auflöst. Von der Luft werden sie verändert und gefärbt. Durch

---

*) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 112.

mehr Chlor wird das Senföl dickflüssig und die Krystalle zerstört.

Wird Senföl mit grobem Pulver von Kalihydrat erhitzt, so entsteht eine heftige Entwickelung von Wasserstoffgas und das Kali verbindet sich mit einer Säure, welche nach dem Auflösen in Wasser durch eine stärkere Säure abgeschieden werden kann, worauf sie in Gestalt eines Oels auf der Flüssigkeit schwimmt, welches in Alkohol löslich ist.

Sie haben ferner angegeben, dass durch Auskochen des Meerrettigs mit Alkohol und durch Verdunstung des Alkohols ein Rückstand erhalten wird, der, mit dem Mehl von weissem Senf und Wasser destillirt, Meerrettigöl liefert.

Milch des Kuhbaums.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1825, S. 203, einer Untersuchung der Milch des Kuhbaums, welche von Boussingault und Mariano de Rivero angestellt worden war. Marchand*) hat Gelegenheit gehabt, eine kleine Quantität von dieser, nach Europa gesandten Flüssigkeit zu untersuchen. Die älteren Versuche schienen auszuweisen, dass dieser vegetabilische Milchsaft eine Emulsion von einem wachsartigen Stoff mit einem stickstoffhaltigen, dem thierischen Fibrin ähnlichen Körper sei, und dass die Flüssigkeit ein wenig Zucker aufgelöst enthalte, so wie ein Talkerdesalz von einer Pflanzensäure, die nicht Essigsäure ist. Marchand's Resultate weichen hiervon wesentlich ab. Die Milch war in Gährung gekommen und der emulsive Theil hatte sich in weissen Klumpen abgeschieden. Diese wurden

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 43.

gesammelt, gewaschen und getrocknet; sie waren dann braun. In der Kälte mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wurden sie rothbraun und der Alkohol etwas gefärbt.

1. Die Lösung hinterliess einen durchscheinenden Rückstand, der einen widrig süssen Geschmack besass und nach Buttersäure roch. Beim Kochen mit Wasser wurde daraus eine riechende Substanz ausgezogen, und das Decoct gab bei der Destillation mit Schwefelsäure ein Destillat, worin eine flüchtige Säure enthalten war, die sich in Betreff ihrer Eigenschaften der Buttersäure ganz ähnlich zeigte. Das ungelöste war ein aufgequollenes Harz, welches bei + 100° schmilzt und + 150° ohne Veränderung verträgt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefund.	At.	Berechn.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	79,84	11	79,84	10	79,27
Wasserstoff	10,82	18	10,66	16	10,35
Sauerstoff .	9,44	1	9,50	1	10,38.

Marchand hält die letztere Formel für am wahrscheinlichsten, ungeachtet die erstere besser mit der Analyse übereinstimmt. Aber es ist nicht sicher, dass das analysirte Harz völlig rein von den folgenden war. Die Formel $C^{10}H^{16}O$ gehört dem Alphaharze des Copaivabalsams an.

2. Das in kaltem wasserfreien Alkohol Unlösliche wurde mit wasserhaltigem Alkohol gekocht, welcher ein anderes Harz auszog, das sich bei der Verdunstung des Alkohols in krystallinischen Rinden absetzte und im Ansehen dem Harze aus Euphorbium ähnlich war. Es schmolz bei + 108° und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		At.	Berechn.
Kohlenstoff	83,52	83,74	20	83,62
Wasserstoff	10,96	10,93	32	10,91
Sauerstoff .	5,52	5,33	1	5,47,

$= C^{20}H^{32}O$, und es enthält auf 1 Atom Sauerstoff doppelt so viel Radical, wie das vorhergehende.

3. Das in kochendem wasserhaltigen Alkohol Unlösliche wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, die Lösung bis auf $\frac{1}{16}$ Rückstand abdestillirt und dieser der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Aufgelöste in weissen Körnern anschoss. Es war ein Harz, welches bei $+ 110^0$ schmolz, durch Reiben elektrisch wurde und sich nicht durch Kochen mit Kalihydrat veränderte. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	86,27	86,19	50	86,21
Wasserstoff	11,60	11,61	82	11,54
Sauerstoff .	2,13	2,30	1	2,25,

$= C^{50}H^{82}O$.

4. Das in kochendem wasserfreien Alkohol Unlösliche wurde mit Wasser, dem ein wenig freie Säure zugesetzt worden war, ausgekocht, wodurch phosphorsaure Kalkerde, Talkerde und Buttersäure ausgezogen wurden. Es wurde zwar weich, aber es schmolz nicht bei $+ 100^0$. Es wurde beim Trocknen dunkler, war elastisch wie Kautschuck, quoll in Aether wie dieses auf, wurde nicht von Säuren angegriffen, und war ganz dem Kautschuck ähnlich. Es gab weder beim Kochen mit kaustischer Lauge noch beim Schmelzen mit Kalihydrat Spuren von Ammoniak. Es schmolz und schäumte mit dem Geruch nach

Kautschuck, dessen Zusammensetzung es jedoch nicht besitzt. Es bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,10	40	81,11
Wasserstoff	11,02	66	10,92
Sauerstoff	7,88	3	7,97,

$= C^{40}H^{66}O^{3}$. Hieraus folgt also, dass in dieser Milch weder Wachs noch ein fibrinartiger Körper enthalten ist. Dabei bleibt immer die Hauptfrage übrig, ob der Milchsaft, welchen Boussingault und Rivero untersucht haben, von derselben Pflanze herstammt. Es lässt sich schwerlich vermuthen, dass Boussingault einen Körper als stickstoffhaltig angesehen haben sollte, der bei der trocknen Destillation kein Ammoniak gibt.

Harze. Allgemeine Ansichten über ihre Zusammensetzung.

Johnston*) hat die Harze unter zwei allgemeine Formeln zu bringen gesucht. Beide enthalten 40 Atome Kohlenstoff, aber die eine Klasse enthält 60 bis 68 Atome Wasserstoff, und 1 bis 20 Atome Sauerstoff, und die andern 40 bis 54 Atome Wasserstoff und 7 bis 14 Atome Sauerstoff. In Betreff der Einzelheiten der Darstellung weise ich auf die Arbeit hin. Ich glaube nicht, dass die Zeit schon da ist, wo eine solche Zusammenstellung gemacht werden kann; wir kennen die Zusammensetzung der meisten Harze noch zu unsicher, und vor allem befindet sich die Kenntniss ihres Atomgewichts und der damit im Zusammenhang stehenden Sättigungscapacität auf einem so unsicheren Fuss, dass gewiss manche

*) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 283, und in einer privatim mitgetheilten gedruckten Tabelle, welche die rationellen Formeln darstellt.

Harze, welche als ein einziges studirt worden sind, aus mehreren vermischten bestehen. Die grosse Anzahl von Sauerstoffatomen nach diesen Formeln scheint bestimmt auszuweisen, dass man in mehreren Formeln mehrere Atomgewichte zusammengeschlagen hat, um 40 Atome Kohlenstoff heraus zu bekommen, und von dem Augenblick an, wo diese Zahl nicht mehr eine constante Quantität wäre, würde diese ganze Zusammenstellung wenig theoretischen Werth mehr haben.

Harz aus Pinus maritima.

Laurent *) hat die Versuche über das in kaltem Alkohol schwerlösliche Harz aus Pinus maritima bekannt gemacht, worüber ich im vorhergehenden Jahresberichte, S. 386, einige vorläufig publicirte Resultate mittheilte. Da diese das wesentlichste enthalten, so verweise ich auf die Abhandlung, und will hier nur einige Umstände anführen, in welchen die früheren Resultate abgeändert worden sind. Von der Pimarsäure wird das Atomgewicht nur halb so gross angenommen, nämlich $= C^{20}H^{30}O^{2}$. Wird sie kalt in concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 24 Stunden die rothbraune Lösung in eine grosse Menge Wassers getropft, so entsteht ein flockiger, etwas grünlicher Niederschlag, der weiss gewaschen werden kann, aus seiner Lösung in Alkohol nicht krystallisirt erhalten wird und welcher bei der Destillation keine Pyromarsäure gibt. Wie er sich zu Alkali verhält, ist nicht angeführt worden. Er besteht aus $C^{40}H^{62}O^{5}$, was durch $2C^{20}H^{30}O^{2} + \dot{H}$ repräsentirt werden kann. Laurent glaubt jedoch nicht, dass dieser Körper Pimarsäure enthalte.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXII, p. 383.

Die Zusammensetzung der Azomarsäure ist besser studirt und als eine Verbindung von einem organischen Oxyd mit Salpetersäure erkannt worden. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff . .	57,2	20	57,8
Wasserstoff . .	5,4	22	5,2
Stickstoff . .	7,2	2	6,7
Sauerstoff . .	30,2	8	30,3

Nach Versuchen mit Bleioxyd enthält diese Säure 2 Atome Wasser, wonach die Formel derselben $= C^{20}H^{18}O\ddot{N} + 2\dot{H}$ wird. Laurent zieht jedoch die weniger wahrscheinliche Formel $C^{10}H^{9}O^{3}N + \dot{H}$ vor.

Farbstoffe. Farbstoffe in der reifen Frucht von Cactus opuntia.

Wittstein*) hat den Farbstoff in den reifen Früchten von Cactus opuntia untersucht, um ihn mit dem Farbstoff des darauf lebenden Coccus cacti zu vergleichen. Sie sind beide schön rothe Farben, aber ungeachtet sie durch ungefähr dieselben Reagentien gefällt werden, so ist doch die Coccusfarbe beständig und echt, während die Farbe der Frucht wenig Bestand hat und schnell ausbleicht. Sie ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether, aber sie löst sich in Alkohol von 80 Proc. und in Wasser. Er gibt an gefunden zu haben, dass das Coccusroth weder durch Zinnchlorür noch durch Zinnchlorid gefällt wird, dass aber Zinnsesquichlorid dessen richtiges Fällungsmittel sei.

Gelber Farbstoff der Blumen von Spiraea ulmaria, Ulmarsäure.

Löwig und Weidmann**) haben aus den Blumen der Spiraea ulmaria einen gelben kry-

*) Buchners Repert. Z. R. XII, p. 1.

**) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 236.

stallisirenden Farbstoff ausgezogen, den sie *Spiräain* nennen. Da dieser Körper die Eigenschaften einer Säure besitzt, so würde er besser *Ulmarsäure* genannt worden sein.

Seine Bereitungsmethode besteht darin, dass man die Blumen mit Aether auszieht, den Aether wieder abdestillirt, den Rückstand mit Wasser behandelt, welches darin lösliche Stoffe auszieht, und das ungelöst gebliebene in kochendem Alkohol auflöst, aus dem sich beim Erkalten Fett, Wachs und Blattgrün abscheiden. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt ein gelbes krystallinisches Pulver zurück, welches noch ein Paar Mal in kochendem Alkohol gelöst und daraus absetzen gelassen wird. In reinem Zustande hat er folgende Eigenschaften: Er bildet mikroscopische nadelförmige Krystalle, die unlöslich in Wasser sind, sich aber in Alkohol und Aether auflösen. Diese Lösungen röthen deutlich Lackmus. Er treibt Kohlensäure aus kohlensaurem Kali und löst sich mit gelber Farbe auf, gibt unlösliche, gelbe Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd, und bringt im Allgemeinen mit den Erden und Metalloxyden gelbe, unlösliche Verbindungen hervor. Die Salze davon mit alkalischer Basis nehmen Sauerstoff aus der Luft auf und verändern sich. Von Salpetersäure wird er in der Kälte unverändert aufgelöst, so dass er daraus durch Wasser wieder gefällt werden kann; in der Wärme wird er dadurch zerstört und in eine neue Säure verwandelt. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte ohne Veränderung auf, und Wasser fällt ihn wieder aus. Salzsäure löst beim Kochen nur wenig davon auf. Brom entwickelt damit Bromwasser-

stoffsäure und bringt ein Gemisch von mehreren rothen Verbindungen hervor. Mit Schwefelsäure und Braunstein zeigt sich nur Kohlensäure und Ameisensäure.

Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die Säure			Das Bleisalz		
	Gefund.	At.	Berech.	Gef.	At.	Berech.
Kohlenstoff	59,62	15	58,94	24,66	15	24,23
Wasserstoff	5,32	16	5,13	1,95	16	2,11
Sauerstoff .	35,06	7	35,93	15,32	7	14,77
Bleioxyd .	—	—	—	58,07	2	58,89.

Die Ulmarsäure wäre also $= C^{15}H^{16}O^{7}$ und sättigt 2 Atome Basis. Hierbei fehlt jedoch in der freien Säure ein wahrscheinlicher Wassergehalt.

Indigo. Metamorphosen desselben.

Ich führte im vorhergehenden Jahresberichte, S. 418, Erdmann's Analyse des Indigo's an, dessen Formel wesentlich von der von Dumas abweicht. Marchand*) hat 4 neue Analysen des mit aller Sorgfalt gereinigten Indigo's angestellt und er ist dabei zu demselben Resultat, wie Erdmann, gekommen. Es ist überflüssig, die Zahlenresultate anzuführen, da sie so nahe mit denen von Erdmann übereinstimmen, wie solche Zahlen übereinstimmen können. Dumas's Formel muss also unrichtig sein, und gibt 2 Proc. Kohlenstoff zu wenig an.

Metamorphosen des Indigo's durch kaustisches Alkali.

Fritzsche**) hat ein Product der Metamorphose des Indigo's beschrieben, welches durch Einwirkung von kaustischem Kali entsteht. Wird pul-

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 261.

**) A. a. O. p. 453.

verisirter Indigo in einer sehr contentrirten Lauge aufgelöst, so erhält man ein braunes Kalisalz, welches eine eigenthümliche, noch nicht genauer untersuchte Säure enthält, und wird das erhaltene Magma der Destillation unterworfen, so lange noch etwas übergeht, so bekommt man unter starkem Aufblähen ein ammoniakhaltiges Wasser und einen ölartigen, braunen Körper, der bei der Rectification farblos übergeht mit Zurücklassung eines braunen Harzes. Er ist eine Salzbasis, von der 16 bis 20 Proc. vom Gewicht des angewandten Indigo's erhalten werden. Fritzsche hat ihn *Anilin* genannt, ein Name, welcher beibehalten werden kann, ungeachtet Erdmann nachgewiesen hat, dass dies derselbe basische Körper ist, welchen Unverdorben durch trockne Destillation des Indigo's hervorgebracht und Krystallin genannt hat.

Anilin.

Das Anilin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses Liquidum, hat einen starken, widrig gewürzhaften Geruch, grosse Strahlenbrechungskraft, 1,028 specif. Gewicht und $+ 228^{0}$ Kochpunkt. Es nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und wird braun, wobei sich dasselbe Harz bildet, welches bei der Rectification des rohen Anilins zurückbleibt. Es löst sich nicht in Wasser, nimmt aber ein wenig Wasser auf, welches es in höherer Temperatur wieder verliert. Schwefel löst sich in der Wärme darin auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Jod wird in Menge davon unter Wärmeentwickelung aufgelöst, und die Verbindung erstarrt krystallinisch. Von Salpetersäure wird es unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper verwandelt, der jedoch nicht

regenerirter Indigo zu sein scheint. Eine ähnliche Reaction bringt auch Chromsäure in Anilinsalzen hervor, man erhält einen dunkelgrünen oder schwarzblauen, chromoxydhaltigen Niederschlag, der auch in so verdünnten Lösungen gebildet wird, dass die Chromsäure als ein gutes Reagens auf die Gegenwart von Anilin angesehen werden kann. Uebermangansaures Kali fällt nur Manganoxyd.

Das Anilin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche krystallisiren. Dargestellt sind die Salze mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Salzsäure. Dabei werden als unabscheidbarer Bestandtheil des Salzes bei den Sauerstoffsäuren 1 Atom Wasser und bei den Wasserstoffsäuren deren 2 Atome Wasserstoff aufgenommen. Das Anilin besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,21	12	77,63
Wasserstoff . .	7,54	14	7,40
Stickstoff . . .	14,83	2	14,97,

$= C^{12}H^{8} + \overset{}{N}H^{3}$. Es hätte einer genaueren Untersuchung verdient, ob nicht das wasserhaltige Anilin $= C^{12}H^{8}\,NH^{4}$ ist. Oxalsaures Anilin ist $= C^{12}H^{8} + NH^{4}\,\dot{\ddot{C}}$, und salzsaures Anilin $= C^{12}H^{8} + NH^{4}\,Cl$. Es hat also eine, den vegetabilischen Salzbasen analoge Natur und besteht aus 1 Aequivalent Ammoniak, verbunden mit $C^{12}H^{8}$ so innig, dass dies das Ammoniak bei der Verbindung mit Säuren nicht verliert.

Neue Producte aus Indigo mit Chlor.

Die Versuche über die Metamorphosen des Indigo's von Erdmann, welche ich im letzten Jahresberichte, S. 418, mitgetheilt habe, sind

nun ausführlich publicirt worden *). Ich will daraus einige Nachträge anführen, welche bei der vorigen Berichtserstattung noch unbekannt waren.

Das *Chlorindopten* (das. S. 421) = $C^8H^4Cl^4O$ hat sich als ein wahrscheinlich nicht einfacher Körper gezeigt, sondern als zusammengesetzt oder gemengt aus zwei Stoffen, von denen der eine an Salzbasen gebunden und der andere dann mit Wasser davon abdestillirt werden kann.

Wird daher das Chlorindopten mit kaustischer oder kohlensaurer Kalilauge vermischt und destillirt, so nimmt das Kali einen sauren Körper auf, welcher den Namen *Chlorindoptensäure* erhalten hat, und mit dem überdestillirenden Wasser geht ein anderer über, welcher im Aeusseren alle Aehnlichkeit mit Chlorindopten hat, der aber nicht so widrig riecht, wie dieses, sondern fast wie Körbel (Scandix cerefolium). Dieses ist *Chlorindatmit* genannt worden (von ἀτμὶς, Dampf). Seine Zusammensetzung wird durch $C^{12}H^{18}Cl^6O^2$ ausgedrückt.

Die in der Retorte zurückgebliebene Lösung setzt nach gehöriger Verdunstung beim Erkalten chlorindoptensaures Kali in feinen Krystallnadeln ab, die gewöhnlich die ganze Flüssigkeit anfüllen. Dieses Salz ist unlöslich in Kalilauge, welche man davon abgiesst, worauf das Salz auf Löschpapier unter einer Glocke, worin befeuchtetes Papier aufgehängt worden ist, gelegt wird. Das Salz löst sich darauf leicht in reinem Wasser und etwas auch in Alkohol. Durch Auflösung in kochendem Alkohol wird es umkrystallisirt. Aus

*) Journ. für pract. Chem. XIX, p. 321.

seiner Lösung in Wasser fällen stärkere Säuren die Chlorindoptensäure in weissen Flocken, die sich im Uebrigen wie Chlorindopten verhalten, aber einen viel widrigeren Geruch besitzen. Die Säure macht den grössten Theil des Chlorindoptens aus. Das Kalisalz gibt mit Silbersalz einen citronengelben, mit Bleisalz einen weissen, und mit Kupfersalz einen purpurvioletten Niederschlag. Diese Säure gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,02	12	38,48	24,93	12	24,64
Wasserstoff	1,77	6	1,57	0,95	4	0,67
Chlor . .	54,53	6	55,73	35,32	6	35,69
Sauerstoff.	5,68	1	7,22	—	—	—
Silberoxyd	—	—	—	38,80	1	39,00.

Die Säure ist also $= \dot{H} + (C^{12} H^{4} + Cl^{6})$ und das Silbersalz $= \dot{A}g + (C^{12} H^{4} + Cl^{6})$. Sie stellt das höchst merkwürdige Beispiel von einem Chlorid dar, welches sich, gleichwie eine Sauerstoffsäure, mit sauerstoffhaltigen Salzbasen verbindet, und sie ist in dieser Beziehung eine der grössten Merkwürdigkeiten, welche die Chemie aufzuweisen hat. Man kann sich nicht vorstellen, dass die Säure eine gepaarte Salzsäure (wovon wir auch kein Beispiel haben) sei, und dass das Silbersalz ein an einen Paarling gebundenes Chlorsilber wäre, weil wir weiter unten eine Verbindung kennen lernen werden, welche diese Ansicht gänzlich in Abrede stellt. Wir haben bis jetzt äusserst wenige Beispiele von Verbindungen der Oxyde mit Chloriden, wenn wir die basischen Chlorüre ausnehmen, und mir ist keins bekannt,

wo ein Chlorid die Eigenschaft einer Säure besitzt. Diese gehören inzwischen zu derselben Art von Verbindungen, wie z. B. die sogenannte Xanthogensäure, welche Doppelsalze bildet, in welchen Aethyloxyd und eine unorganische Salzbasis mit Kohlensulfid verbunden sind, wo also Base und Säure ungleiche elektronegative Bestandtheile enthalten, hier ist Schwefel, und in der Chlorindoptensäure Chlor das elektronegative Element in der Säure.

Erdmann*) hat diese wichtigen Untersuchungen über die Metamorphosen des Indigo's durch Chlor fortgesetzt. Chlorisatin und Bichlorisatin erleiden, wenn man Chlor in die Lösung derselben in Alkohol leitet, eine weitere Zersetzung. Ist diese vollendet, so findet man auf dem Boden ein zähes bräunliches Liquidum, angefüllt mit einer Menge glänzender Krystallblätter. Darüber steht eine klare, gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten des Gemisches Salmiak in Krystallen absetzt. Wird diese spirituöse Flüssigkeit destillirt, so kann man aus dem Destillat schweren Salzäther durch Wasser ausfällen. Aus dem Rückstande in der Retorte scheidet sich ein harzähnlicher Körper ab, der das Hauptproduct der Reaction zu sein scheint.

Wird dieses Harz erhitzt, so sublimirt sich daraus ein Körper, der die Eigenschaften des Chlorindoptens besitzt, welcher aber eine andere Zusammensetzung hat und *chlorhaltiges Chlorindopten* genannt worden ist. Das Harz wird

---

*) Privatim mitgetheilt.

dabei grösstentheils zersetzt und konnte noch nicht besonders untersucht werden.

Das vorhin erwähnte ölartige, zähe Liquidum, welches Krystallschuppen enthält, ist ein Gemisch von schwerem Salzäther mit dem angeführten Harz, die sich in Alkohol auflösen lassen mit Zurücklassung der Krystallschuppen, welche eine neue Verbindung sind, welche *Chloranil* genannt worden ist.

Das chlorhaltige Chlorindopten konnte nicht so rein erhalten werden, um eine sichere Analyse damit anzustellen. Wird es mit Kali erwärmt, so verflüchtigt sich ein noch nicht untersuchtes Product, welches alle Aehnlichkeit mit Chlorindatmit hat, und es bleibt ein reines Kalisalz zurück, welches alle Charactere von chlorindoptensaurem Kali besitzt, und mit Metallsalzen Niederschläge gibt, die mit den Niederschlägen desselben zu verwechseln sind. Aber das Silbersalz zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus $\dot{A}g + C^{12}Cl^{10}$. Es ist also so zusammengesetzt, als wären in der Chlorindoptensäure alle Wasserstoffatome gegen Chlor ausgewechselt, und Erdmann bemerkt, dass es hier den Anschein habe, dass Chlor, zufolge Dumas's Behauptung, den Wasserstoff substituire, ohne die Eigenschaften des durch die Metalepsie gebildeten Körpers zu verändern. Aber lassen wir die Metalepsie und halten wir uns nur an dieses abermalige Beispiel von einem Chlorid, welches, gleich einer Sauerstoffsäure, sich mit oxydirten Salzbasen verbindet. Es ist nicht mehr das Chlorid von einem zusammengesetzten Radical, sondern von einem einfachen Körper, es ist ein Chlorid von $C^{12}Cl^5$, derselben Art von Verbin-

dungen angehörig, wie z. B. die Krokonsäure = $C^5 O^4$, die Mesoxalsäure = $C^3 O^4$, die Honigsteinsäure = $C^4 O^3$, die Rhodizinsäure nach Heller = $C^3 O^5$ oder nach Thaulow = $C^7 O^7$, Verhältnisse, die von der gewöhnlicheren Zusammensetzungsart sowohl der unorganischen als auch der organischen Verbindungen abweichen, und welche so gut wie ausschliesslich der Klasse von intermediären Verbindungen anzugehören scheinen, welche die Producte der Metamorphosen organischer Körper ausmachen, eine Klasse, die sicherlich bedeutend bereichert werden wird, in dem Maasse, als diese Metamorphosen der Gegenstand von gründlichen und vollständig ausgeführten Untersuchungen werden. Gerade desshalb verdient es auch richtig aufgefasst und nicht durch die verunglückte Idee getrübt zu werden, in dieser Art von Verbindungen einen Theil des Chlors oder Sauerstoffs die Stelle des Wasserstoffs spielen zu lassen, um sich auf diese Weise in der Einbildung ein Chlorid oder ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical zu schaffen. Es ist wichtig, die Chemie vor der Zukunft zu bewahren, womit sie von den metaleptischen Ansichten bedroht wird.

Das Chloranil bildet blassgelbe, perlmutterglänzende Schuppen, die sich vollständig sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten in irisirenden Blättern absetzt. Es besteht aus $C^6 Cl^4 O^2 = C^3 O^2 + C^3 Cl^2$. Es löst sich in kaustischem Alkali mit purpurrother Farbe und bildet ein Salz, welches in bräunlichen, purpurrothen,

glänzenden Prismen anschiesst. Der darin mit Kali verbundene Körper hat den Namen *Chloranilsäure* erhalten. Das Kalisalz besteht aus $\dot{K} + C^6Cl^2O^3 + \dot{H}$ und das Silbersalz ist $= \dot{A}g + C^6Cl^2O^3$. Die Bildung der Säure geschieht dadurch, dass das Kali in $C^6Cl^4O^2$ ein Aequivalent Chlor gegen 1 Aequivalent Sauerstoff ausgewechselt hat, wodurch Chlorkalium und chloranilsaures Kali entstanden sind. Die Säure kann als eine Sauerstoffsäure betrachtet werden, gepaart mit einem Chlorid, z. B. $C^3Cl + C^3O^3$, $C^2Cl + C^4O^3$, $CCl + C^5O^3$. Aber so weit unsere Kenntnisse jetzt reichen, kann keiner von diesen Formeln ein Vorzug gegeben werden. Ihre Bildung aus Chloranil beruht auf der Veränderung des Chlorgehalts des damit verbundenen Chlorids und auf dem vermehrten Sauerstoffgehalt des Oxyds.

Die Chloranilsäure wird aus dem Kalisalze durch Salzsäure in Gestalt von gelbrothen Krystallblättern gefällt, welche das Hydrat der Säure zu sein scheinen. Sie löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe. Das Ammoniumoxydsalz ist dem Kalisalze ähnlich.

Mit Ammoniak verhält sich das Chloranil ganz anders. Das Chloranil löst sich mit blutrother Farbe auf und aus dieser Lösung schiesst darauf ein Salz in platten, braunen Nadeln an, die aus $NH^3 + C^6Cl^2O^3 + 4\dot{H}$ bestehen, welche Wasseratome daraus abgeschieden werden können. Dieses Salz verhält sich zu chloranilsaurem Ammoniumoxyd, wie schwefelsaures Ammoniak zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Erdmann nennt es *Chloranilammon*. Schwefelsäure und Salzsäure scheiden daraus keine Chloranilsäure ab. Setzt

man aber zu einer sehr concentrirten Lösung davon eine von diesen Säuren, so schiessen daraus schwarze, diamantglänzende Krystallnadeln an, die ein violettes Pulver geben. Diese Nadeln enthalten 18 bis 19 Procent Krystallwasser, welche abgeschieden werden können, worauf zweifach chloranilsaures Ammoniak $= NH^5 + 2 C^6 Cl^2 O^2$ übrig bleibt, welches Erdmann *Chloranilam* nennt.

Diese beiden Ammoniakverbindungen werden durch kalte Lauge von kaustischem Kali wenig, durch kochende aber vollständig zersetzt; dabei entwickelt sich Ammoniak und in der Flüssigkeit entsteht chloranilsaures Kali. Auch wenn sie mit starken Säuren gekocht werden, nimmt die Säure Ammoniak auf, während Chloranilsäure frei wird. Hat aber die Luft dabei Zutritt, so wird die letztere Säure zerstört und ein braunes Pulver gefällt. Das Chloranilam gibt, in Wasser aufgelöst, Niederschläge mit Metallsalzen, aber die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist sehr veränderlich.

Asparagin.

Pelouze und Boutron Charlard haben angegeben, dass Asparagin in einer Lösung in Wasser bei drei Atmosphären Druck in aspartinsaures Ammoniak verwandelt wird. Der Versuch war in einem verschlossenen Apparate angestellt worden, welcher erhitzt wurde, bis der Dampf einen dreifachen Atmosphären-Druck ausübte. Um zu erkennen, ob es hier die Temperatur oder der Druck war, wodurch die Metamorphose geschah, hat Erdmann*) eine Lösung von Asparagin bei gewöhnlicher Lufttemperatur einem 30fa-

*) Journ. für pract. Chemie, XX, p. 69.

chen Atmosphären-Druck ausgesetzt; aber sie blieb unverändert und gab bei der Verdunstung nur Asparagin. Verschiedene andere, leicht zu metamorphosirende Körper, wie Harnstoff, Traubenzucker, Stärke, u. s. w. verhielten sich auf gleiche Weise.

Marchand*) hat eine neue Analyse des Asparagins angestellt. Zwischen den Analysen von Pelouze und Boutron auf der einen und der von Liebig auf der anderen Seite war ein Unterschied, der darin bestand, dass die ersteren dasselbe in wasserfreiem Zustande zusammengesetzt gefunden hatten aus $2C^4H^8N^2+5O$, während Liebig's Analyse dagegen $C^4H^8N^2+3O$ gegeben hatte. Marchand's Analyse hat Liebig's Formel bestätigt.

Narcitin.

Jourdain**) gibt an, dass die Zwiebel und überhaupt alle Theile der gewöhnlichen weissen Narcisse 27 Procent von einem eigenthümlichen Stoff enthalte, welchen er *Narcitin* nennt. Er ist durchscheinend, farblos, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol und Wasser. Er bewirkt Erbrechen. Kommt auch in anderen Species von Narcissus vor und ist der Grund, weshalb früher die Zwiebel der Narcisse in der Arzneikunde als Brechmittel angewandt wurde.

Santonin.

Guillemette***) gibt folgende weniger kostbare Bereitungsmethode des Santonins an. Der Wurmsamen wird zu einem groben Pulver zer-

---

*) A. a. O. p. 264.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXI, p. 338.

***) Journ. de Pharm. XXVI, p. 152.

stossen, mit Wasser zu einem Brei angerührt, dieser nach 24 Stunden ausgepresst und derselben Operation noch ein Mal unterworfen. Der ausgepresste Kuchen wird getrocknet, zu Pulver gerieben und vollkommen mit 89procentigem Alkohol extrahirt. Der Alkohol wird bis auf wenig Rückstand abdestillirt, in welchem das Santonin krystallisirt ist. Das abgesetzte Harz wird abgeschieden, das Santonin ausgepresst, und ein Paar Mal mit Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt.

Limonin. Bernays *) hat den bitteren Stoff der Citronenkerne isolirt. Er ist krystallinisch und ist *Limonin* genannt worden. Man zerstösst die Citronenkerne mit ein wenig Wasser zu einem Brei, so dass kein Theil der Masse körnig ist. Dieser Brei wird mit Alkohol angerührt und damit vollkommen extrahirt. Der Alkohol wird grösstentheils wieder abdestillirt, der Rückstand kochendheiss filtrirt, worauf er beim Erkalten das Limonin theils als Pulver theils als Krystallschuppen absetzt. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten ein zerfliessendes Extract zurück, welches hauptsächlich citronensaures Kali enthält.

Das Limonin wird durch Umkrystallisirung mit Alkohol gereinigt. Es schmeckt rein und stark bitter, löst sich fast nicht im Wasser auf, leicht dagegen in Alkohol und wenig in Aether. Die Lösung in Alkohol wird nicht durch Gerbsäure gefällt, aber wohl durch Pikrinsalpetersäure. Von verdünnten Säuren wird es etwas mehr, als von Wasser, aufgelöst. Beim Verbrennen riecht es animalisch und gibt, mit Kalk destillirt, Am-

*) Buchn. Repert. N. R. XXI, p. 306.

moniak. Wenn es zu den vegetabilischen Salzbasen gehört, was zweideutig zu sein scheint, so würde es eine von den schwächsten sein. Wird die Lösung in Salzsäure mit Ammoniak gesättigt, so fällt nach Buchner's Versuchen nichts nieder, ungeachtet das Limonin für sich in Ammoniak unlöslich ist; aber sie wird durch Gerbsäure gefällt, während sich die Flüssigkeit violett färbt. Wird die salzsaure Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so gibt das zurückgebliebene Limonin nach der Auflösung in Alkohol kaum Spuren eines Niederschlags mit salpetersaurem Silberoxyd. Von concentrirten Säuren wird es zerstört.

Alchornin.

Biltz stellte bereits vor einigen Jahren aus einer Rinde, die im Droguerie-Handel Cortex alkornoco (von Alchornia latifolia Schwarz) genannt wird, eine krystallisirende Substanz dar, die er *Alchornin**) nannte, der aber wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, nachdem andere Chemiker sie nicht erhalten hatten.

Frenzel**) hat Biltz's Versuche wiederholt, dieselbe Substanz erhalten und bestätigt, was Biltz davon angegeben hat. Da die Existenz dieser Substanz nun also sicher ist, so will ich darüber in der Kürze anführen, was davon bekannt ist.

Man bereitet aus der Alkornocorinde ein Extract mit Alkohol, welches von der völligen Wie-

---

*) Biltz's Versuche finden sich in der ersten Reihe des Archivs der Pharmac. XII, p. 58.

**) Archiv der Pharmacie, XXIII, p. 173.

derabscheidung des Alkohols mit ein wenig Wasser vermischt wird, um es völlig von Alkohol zu befreien. Aus diesem Extract wird das Alchornin mit Aether ausgezogen, worauf es nach Abdestillirung des Aethers gelbgefärbt zurückbleibt. Es wird dann in kochendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, worauf es sich aus dem Alkohol in kleinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Ein halbes Pfund Rinde gibt 47 Gran Alchornin. Es ist geschmacklos, fettig anzufühlen, völlig neutral, schwimmt auf Wasser, sinkt aber in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen unter. Es zersetzt sich bei der Destillation, wobei sich jedoch ein Theil unverändert sublimirt. Ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, wird am besten krystallisirt erhalten, wenn man es in kochendem wasserhaltigen Alkohol auflöst und die Lösung kochend filtrirt, worauf es sich beim Erkalten in sternförmigen Krystallen daraus absetzt. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen. Biltz nimmt es für ein Mittelding zwischen Wachs und Fett. Es löst sich in Schwefelsäure, die es, wenn sie in gelinder Wärme gesättigt wird, in Krystallen wieder absetzt, und Wasser fällt darauf den Rest aus. Von rauchender Schwefelsäure wird dabei ein Theil zerstört, aber ohne Gasentwickelung. Das unzersetzte wird dann durch Wasser ausgefällt; dabei bildet sich keine gepaarte Schwefelsäure. Auch löst es sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure unverändert auf, und wird durch Wasser daraus gefällt. Von Alkalien wird es nicht aufgelöst. Eine Verseifung scheint nicht versucht worden zu sein.

Eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd fällt es aus der Lösung in Alkohol.

Cubebin.

Unter dem Namen Cubebin hat Monheim eine Substanz aus den Cubeben beschrieben, die flüchtig sein soll, Cassola eine andere die weich, harzartig, und Soubeiran und Capitaine eine dritte die krystallisirbar ist (Jahresb. 1841, S. 439). Steer *) hat die letztere Angabe durch neue Versuche bestätigt. Nachdem man die Cubeben durch Destillation von flüchtigem Oel befreit hat, werden sie getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, die Lösung bis auf 1/4 Rückstand abdestillirt, filtrirt und dann weiter abdestillirt. Die rückständige mit Harz vermischte Masse erstarrt an einem kalten Orte zu einer krystallinischen Masse, die auf ein Seihtuch gebracht wird, auf dem das flüssige Harz (Cassola's Cubebin) innerhalb 48 Stunden grösstentheils abtropft. Der Rückstand wird in 3 bis 4facher Gewichtsmenge kochenden Alkohols von 0,90 specif. Gewicht aufgelöst, die Lösung ungefähr beim Kochpunkte klären gelassen, von dem ungelösten Harz abgegossen und erkalten gelassen, wobei das Cubebin anschiesst. Darauf wird es in kochendem starken Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle und ein wenig kochendem Wasser vermischt, kochend heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei das Cubebin in perlmutterglänzenden, farblosen, ein Paar Linien langen Nadeln anschiesst. Aus concentrirtem Alkohol schiesst es nur in Körnern an. In diesem Zustande hat es einen schwachen Geruch nach Cubeben und ist geschmacklos, wiewohl die Al-

*) Archiv der Pharmac. XX, p. 119.

kohollösung bitter schmeckt. Es löst sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem und leicht in kochendem Alkohol, auch wenn dieser wasserhaltig ist. Es wird daraus in Flocken gefällt, die sich in diesem Zustande auch leicht in kaltem Alkohol auflösen.

Geraniin. Unter dem Namen *Geraniin* hat Müller *) eine bittere, extractartige Substanz beschrieben, die er aus den Wurzeln von Geranium pratense und mehreren anderen Geranien abgeschieden hat.

Man zieht die trockne Wurzel mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol zur Hälfte wieder ab, mischt Kalihydrat hinzu zur Ausfällung des Gerbstoffs, filtrirt und verdunstet, wobei sich Harz abscheidet, von dem die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit abgegossen wird. Zuletzt bleibt das Geraniin in Gestalt einer klaren, honiggelben Masse zurück, die einen sehr bitteren Geschmack besitzt. Es schmilzt in der Wärme wie Wachs, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich leicht in wasserhaltigem Alkohol und in Wasser, aber nicht in Aether und wasserfreiem Alkohol. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die zuletzt dunkel purpurroth wird. Durch Salpetersäure wird es zerstört. Die Alkalien und Metallsalze zeigen damit keine besondere Reactionen. Es ist klar, dass dieses Geraniin alle durch den Kalk nicht fällbare Substanzen enthalten muss, die sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Geranium pratense enthält davon am meisten, nämlich 5½ Proc., G. palustre und G.

*) Archiv der Pharmac. XXII, p. 29.

robertianum 4,5 bis 4,6 Proc., G. sanguineum 3, G. sylvaticum $2^1/_2$ und G. malvaefolium 1,4 Proc.

Linin. Pagenstecher*) hat aus Linum catharticum einen krystallisirenden Körper ausgezogen und diesen *Linin* genannt. Man bereitet aus der trocknen Pflanze ein dünnes Wasserextract und behandelt dieses mit starkem Alkohol, so lange dieser noch etwas auszieht. Die Alkohollösung wird mit ein wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Der klare Rückstand wird einige Tage stehen gelassen, wobei sich eine Harzmasse absetzt, die auf ein Filtrum genommen wird, und welche das Linin enthält. Sie wird zuerst mit Wasser gewaschen und darauf mit Aether oder kaltem Alkohol von 0,876 specif. Gewicht behandelt, wodurch das Harz ausgezogen wird mit Zurücklassung des grössten Theils von Linin, von dem jedoch nicht mehr als 10 Gran aus 1 Pfund der trocknen Pflanze erhalten wird. In diesem Zustande sieht es wie Magnesia alba aus, schmeckt scharf, der Radix pyrethri nicht unähnlich, aber schwächer, ist völlig neutral, sinkt in Wasser nieder, schmilzt bei + 150°, gibt bei der trocknen Destillation mit Kali kein Ammoniak, ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, schwierig löslich in kaltem wasserhaltigen Alkohol, aber löslicher in starkem Alkohol und am meisten beim Kochen, fällt daraus beim Erkalten wieder pulverförmig nieder, aber es setzt sich bei der freiwilligen Verdunstung in feinen haarförmigen Krystallen ab. Es ist löslich in Aether, unlöslich in Terpenthinöl und ver-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 311.

dünnten Säuren, aber concentrirte Schwefelsäure löst es mit violettrother Farbe, und Wasser fällt es daraus braunroth. Salpetersäure löst es mit rothgelber Farbe, die bald heller wird unter Absatz von krystallinischen Blättern. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet. Von Kali und Natron wird es etwas, aber von Ammoniak nicht aufgelöst.

Myrrhoidin.

Planche*) erwähnt einer Verfälschung der Myrrha mit einem andern, derselben ähnlichen Körper, welchen er Myrrhoïde genannt hat, und welcher nicht den Geruch der Myrrha besitzt, aber ekelhaft bitter schmeckt. Dieser enthält eine eigenthümliche, in Wasser lösliche Substanz, die er *Myrrhoidin* genannt hat. Sie ist in trockner Gestalt fast farblos und dem Gummi arabicum ähnlich, schmeckt aber scharf und bitter. Sie schmilzt leicht und löst sich eben sowohl in Alkohol, als auch in Aether und Terpenthinöl auf, aber nicht in fetten Oelen. Ihre Lösung in Wasser wird nicht durch Metallsalze gefällt, reagirt weder sauer noch alkalisch, wird aber durch Gerbsäure gefällt und der Niederschlag ist in Alkohol löslich. Sie löst sich in Säuren und wird dabei metamorphosirt. Salzsäure wird, auch in der Kälte, davon gelb, und das veränderte Myrrhoidin wird dann durch Wasser daraus gefällt, worin es nun wenig löslich ist, aber es behält seine Löslichkeit in Alkohol.

Aloë mit Salpetersäure.

Boutin**) hat das Aloëbitter, oder das saure, bitter schmeckende Product, welches durch Salpetersäure aus der Aloë gebildet wird, genauer un-

*) Journ. de Pharmac., XXVI, p. 501.

**) Comptes Rendus. 1 Sem. 1840, p. 452.

tersucht. In dem Zustande, worin es von Liebig beschrieben worden ist, hält er es noch für unrein und schreibt vor, dass es mit warmem Wasser gewaschen werden soll, so lange, bis es zuletzt purpurroth wird. Es ist dann eine Säure, welcher er den Namen *Acide polichromatique* (vielfarbige Säure) gegeben hat, aus dem Grunde, weil es mit Metalloxyden verschiedene gefärbte Verbindungen gibt, die nach seinen Versuchen auf Zeugen befestigt werden können, wodurch die Säure in der Färbekunst anwendbar wird. Um sie rein darzustellen, wird sie nach dem Auswaschen mit Kali oder Natron verbunden und das Salz mehrere Male umkrystallisirt, worauf man es in Wasser löst und die Säure daraus durch Salzsäure ausfällt und mit warmem Wasser abwäscht. Sie bildet nun ein dunkles braunrothes Pulver, schmeckt sehr bitter und zusammenziehend, ist geruchlos, in 900 Th. kaltem Wasser und 70 bis 80 Th. Alkohol auflöslich. Verbrennt beim Erhitzen mit schwacher Detonation, wobei sie einen purpurfarbenen Rauch und den Geruch nach Cyan hervorbringt. Ihre Salze detoniren und das Silbersalz explodirt beim raschen Erhitzen.

Pelouze hat auf die Aehnlichkeit dieser Säure mit der von Wöhler entdeckten Hämatin-Salpetersäure aufmerksam gemacht, die erhalten wird, wenn man Pikrinsalpetersäure mit Barythydrat und schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, und hält es nicht für unmöglich, dass die rothen gepaarten Salpetersäuren, welche bei der Behandlung des Helenins, Gummigutts und der Myrrha mit Salpetersäure gebildet werden, entweder mit dieser sehr nahe verwandt oder doch wenigstens

in Betreff der Zusammensetzung davon wenig verschieden sein könnten. Er hat **Boutin's** Säure analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	40,0	15	40,58
Wasserstoff . .	1,1	4	0,88
Stickstoff . .	12,2	4	12,58
Sauerstoff . .	46,7	13	45,96,

entsprechend der Formel $C^{15}H^{4}N^{4}O^{13}$ *).

Boutin hat gefunden, dass bei der Behandlung der Aloë mit Salpetersäure zugleich ein flüchtiges Oel erhalten wird, welches stark nach Cyan und Blausäure riecht, und welchem er den unpassenden Namen *Cyanil* gegeben hat.

Hadschi. Man gebraucht im Orient, besonders in Aegypten und Arabien, eine berauschende Substanz, die in Aegypten Hadschi und in Arabien Achach genannt wird; sie verdient von den Chemikern geprüft zu werden, da sie in den Händen der Aerzte vielleicht ein wohlthuendes Heilmittel werden kann. Man hat angegeben, dass sie aus Hanf (Cannabis sativa) bereitet werde; aber **Aubert** **) gibt an, dass die Pflanze unserm gewöhnlichen Hanf zwar ganz ähnlich sei, aber dass sie kleiner wäre und sich davon wesentlich dadurch unterscheide, dass der Stengel bis an die Wurzel ästig sei. Im Uebrigen ist es bekannt, dass der gewöhnliche Hanf narkotische Eigenschaften besitzt. Die Pflanze, aus welcher man das Hadschi berei-

*) Sonderbar genug wird in den Comptes R. die Formel $C^{15}H^{2}N^{2}O^{13}$ gegeben, welche darauf in allen Auszügen anderer Zeitschriften wiedergegeben worden ist.

) Journ. de Chem. Med. 2 S. VI, p. 447 und **Buchn. Rep. Z. R. XXII, p. 356.

tet, wird Agig oder Haschisch genannt. Man kocht die frische Pflanze mit Wasser aus, vermischt das filtrirte Decoct mit Butter und verdunstet zur Trockne, worauf die zurückbleibende Butter mit Zuckerpulver zu einer Pasta durchgearbeitet wird. Es ist im frischen Zustande entweder durch Chlorophyll grün oder durch Alkannaroth roth gefärbt. Von einem aus Aegypten zurückgekommenen Reisenden habe ich eine Probe von dem Hadschi erhalten. Es war bei der Ankunft ins Graugrüne sich ziehend, aber die Farbe verbleichte nachher und die Butter wurde bis zu einem ekelhaften Grade ranzig. Im Uebrigen ist es eine feste Masse, in Gestalt von zerbrochenen Morsellen. Mässige Dosen davon sollen einen höchst angenehmen Rausch bewirken, begleitet mit starker Esslust und Widerwillen gegen Wein, worauf erst nach 3 bis 8 Stunden ein Schlaf mit angenehmen Träumen folgt, aus dem man erholt erwacht und mit völliger Erinnerung an das, was während des Rausch-Zustandes vorgefallen ist, und ohne das geringste Zeichen von dem gewöhnlichen körperlichen Unwohlsein, wie es nach einem Rausch von Alkohol oder Opium stattfindet. Der hierin wirkende Stoff sollte von Chemikern aufgesucht und dargestellt werden, vielleicht ist er auch in unserm Hanf enthalten. Er kann für die Heilkunde von grosser Wichtigkeit werden. . . . .

Producte der Gährung. Wein.

Christison*) hat Versuche angestellt, um den Gehalt an wasserfreiem Alkohol in verschiedenen Weinsorten, in Bier und im Porter zu

*) Annal. der Chem. und Pharmac., XXXVII, p. 125.

bestimmen. Dies geschah auf die Weise, dass der Wein nahe bis zur Trockne abdestillirt wurde, welches mit völliger Vermeidung des Anbrennens geschehen konnte. Aus dem specif. Gewicht des Destillats wurde dann der Alkoholgehalt berechnet. Folgende sind die von ihm erhaltenen Resultate:

Weinsorten	Wasserfreier Alkohol in Procenten.
Portwein, schwacher	14,97
— Mittel von 7 Weinen	16,20
— starker	17,10
— weisser	14,97
Sherry, schwacher	13,98
— Mittel von 13 älteren Sorten	15,37
— starker	16,17
— Mittel von 9, in Ostindien aufbewahrten Sorten	14,72
Madre da Xéres	16,90
Madeira, lange in ostindischen Kellern aufbewahrt, starker	16,90
— — — — — — schwacher	14,09
Teneriffa, lange in Calcutta eingekellert	13,64
Cercial	15,15
Lisbonne sec	16,14
Amontillado	12,63
Claret, von 1811	7,72
Chateau Latour von 1815	7,78
Rosan, 1825	7,61
Claret ordin., beste Sorte	8,99
Rivesaltes	9,31
Malmsey	12,86
Rüdesheimer, beste Sorte	8,40
— gewöhnliche Sorte	6,90
Hambacher, beste Sorte	7,35
Edinburger Ale, vor dem Abziehen	5,70
— — nach zweijährigem Liegen in Bouteillen	6,06
Porter, nach viermonatlicher Aufbewahrung	5,36

Im Allgemeinen zeigt es sich, dass der Handelswerth der Weine nicht mit ihren Gehalt an Alkohol im Verhältniss steht. Die Meinung, dass die Weine durch Lagern an Alkoholgehalt gewinnen, ist richtig, aber nur bis zu einer gewissen Zeit, nach welcher der Alkoholgehalt allmälig anfängt wieder abzunehmen, und von diesem Zeitpunkt an gewinnt der Wein nicht mehr an Werth durch Verwahrung, wenn er sich dabei auch lange erhalten lässt.

Aetherarten Chloräthyl mit Chloriden.

Kuhlmann*) hat angegeben, dass Chloräthylgas von wasserfreiem Zinnchlorid absorbirt wird und damit eine in der Luft rauchende Flüssigkeit bildet. Vermuthlich ist dieses nicht mit Chloräthyl gesättigt gewesen. Unter eine Glasglocke neben kaustische Kalkerde gestellt, dunstet der Ueberschuss von Zinnchlorid weg und die Doppelverbindung efflorescirt über den Rändern der Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung soll auch aus wasserfreiem Alkohol und wasserfreiem Aether mit Zinnchlorid erhalten werden und krystallisiren, wenn der Ueberschuss des Alkohols oder Aethers verdunstet wird. Wasser scheidet sie. Aehnliche Verbindungen werden auch mit Eisenchlorid und Antimonchlorid erhalten, ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht genauer bestimmt worden, so wie auch eine ausführliche Beschreibung derselben fehlt.

Fluoräthyl.

Reinsch**) hat Fluoräthyl dargestellt. Er destillirte in einem bleiernen Gefäss 1 Th. Fluorcalcium mit concentrirter Schwefelsäure, und fing

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 97 u. 192.

**) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 314.

die Säure in einem bleiernen Gefässe in 1 Th. wasserfreiem Alkohol auf, worauf aus diesem $1/4$ abdestillirt und mit dem doppelten Volum Wasser vermischt wurde, wobei sich der Aether abschied. Er war farblos, höchst flüchtig, roch nach Cochlearia, brannte mit blauer Flamme und Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure, zersetzte Glas und gab Fluorkieselkalium und Alkohol, auf Kosten des darin enthaltenen Wassers.

Telluräthyl.

Wöhler*) hat uns das Telluräthyl kennen gelehrt. Es wird erhalten, wenn man schwefelsauren Aethyloxyd-Baryt in Wasser auflöst und diese Lösung mit trocknem Tellurnatrium, so wie dieses durch Glühen von Tellur oder Tellurwismuth mit einem Gemisch von Kohlenpulver und kohlensaurem Natron erhalten wird, destillirt. Die Masse schäumt sehr stark in der Retorte und das Telluräthyl geht schon im Anfange der Destillation mit dem Wasser über. Es ist ein gelbrothes Liquidum, dem Brom ähnlich, aber heller, sinkt im Wasser unter, löst sich nur unbedeutend darin auf. Hat einen starken, widrigen, anhaltenden, knoblauchartigen Geruch, ähnlich dem Schwefeläthyl. Kocht unter + 100°. Lässt sich leicht entzünden und brennt mit einer weissen, an den Rändern bläulichen, leuchtenden Flamme, von sonderbarem Ansehen und unter Verbreitung eines dicken weissen Rauchs von telluriger Säure. In der Luft bedeckt es sich mit einer Haut von telluriger Säure und verschwindet allmälig mit Zurücklassung dieser Säure. Sonnenlicht beschleunigt die Oxydation, so dass es raucht, aber sie

---

*) Poggend. Annal. L, p. 404.

geht niemals so weit, dass es sich entzündet. Es wäre interessant gewesen, diesen Versuch in Sauerstoffgas über Quecksilber anzustellen, um zu erfahren, was dabei aus dem Aethyl wird, allein die grosse Giftigkeit dieses Körpers hielt von weiteren Versuchen ab. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und zerstört. Beim Vermischen dieser Lösung mit Salzsäure fällt eine farblose, ölartige, noch nicht untersuchte Flüssigkeit nieder. Es besteht aus $C^4H^{10}Te$, was 31,47 Aethyl und 68,53 Tellur gibt. Der analytische Versuch gab 68,75 Proc. Tellur.

Essigsaures Aethyloxyd.

Kircher *) gibt als beste Reinigungsmethode des Essigäthers an, dass man ihn nach seiner Abscheidung über ungelöschten Kalk, anstatt über Kalkhydrat, wie dies gewöhnlich vorgeschrieben zu werden pflegt, rectificirt. Man bedarf dabei kein Feuer. Sobald der Kalk die Säure und das Wasser aus dem Aether aufnimmt, so entsteht dadurch Wärme genug, um den Aether überzudestilliren, welchen man in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt. Kalkhydrat ist zur Reinigung des Aethers ganz unpassend, weil es viel davon zersetzt. Auch fragt es sich, ob nicht auch auf diese Weise der Aether mit ein wenig regenerirten Alkohols vermischt erhalten wird.

Chloressigsaures Aethyloxyd.

Dumas **) hat die Bereitung und Analyse der Aetherart beschrieben, welche er chloressigsaures Aethyloxyd genannt hat, und welche eigentlich besteht aus Aethyloxyd, verbunden mit Oxalsäure, gepaart an Kohlensuperchlorid. Sie wird erhalten,

*) Pharmac. Centralblatt, 1840, p. 271.
**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 85.

wenn man Chloressigsäure oder ein Salz derselben mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit Wasser vermischt, wobei der Aether ausgefällt wird. Ueber seine Eigenschaften ist im Uebrigen nichts mehr angeführt, als dass er der Münze ähnlich riecht. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	26,19	8	25,3
Wasserstoff . .	2,80	10	2,5
Chlor	54,36	6	54,9
Sauerstoff . . .	16,65	4	17,3,

$= C^4 H^{10} O + (\ddot{C} + C^2 Cl^3)$.

Oxalsaures Aethyloxyd. Metamorphosen desselben durch Chlor.

Malaguti*) hat den Oxaläther der Einwirkung von trocknem Chlorgas ausgesetzt, gleichzeitig im Sonnenschein und bei + 100°. Er beginnt nach Verlauf von ein Paar Stunden Salzsäuregas abzugeben, wird nach 48 Stunden dick wie ein Syrup, nach 82 Stunden fangen Krystalle an sich darin zu zeigen, deren Menge schnell zunimmt. Der Versuch wurde mit 250 Grammen Oxaläther auf einmal angestellt, so dass, wenn sich viele Krystalle angesammelt hatten, das noch Flüssige abtropfen gelassen wurde, um dieses dann der weiteren Behandlung mit Chlor zu unterwerfen. Die Krystalle werden zwischen Löschpapier ausgepresst, um den anhängenden flüssigen Theil zu entfernen, zerkleinert und auf einem Filtrum mit essigsaurem Methyloxyd, welches von Alkohol und Wasser wohl befreit ist, gewaschen, so lange dieses sauer durchgeht, und dann aufs Neue ausgepresst. Dann werden sie noch mehrere Male gewaschen

*) Annal. de Ch. et de Phys, LXXIV, p. 299.

und ausgepresst. Sie werden dabei sehr verunreinigt mit Papierfasern. Um sie von diesen zu befreien, breitet sie Malaguti, zu 3 bis 4 Decigrammen nach einander, auf dem Boden einer Platinschale aus, erhitzt diese schnell bis zu + 145°, so dass sie schmelzen und zu der tiefsten Stelle niederfliessen, wobei die Fasern an den Seiten herum zurückbleiben. Etwas wird dabei zersetzt, aber wenn die Lage sehr dünn ist, so verflüchtigen sich die Zersetzungsproducte und die angesammelte geschmolzene Masse ist farblos. Es erstarrt beim Erkalten zu einem kleinen farblosen, krystallinischen Kuchen, den man 48 Stunden lang in Wasser legt, dann abwäscht und im luftleeren Raume trocknet. Malaguti nennt diesen Körper *Ether chloroxalique* aus dem Grunde, weil er die Bestandtheile des Oxaläthers enthält, in welchem die Wasserstoffatome gegen eine gleiche Anzahl von Chloratomen ausgewechselt worden sind. Diess ist gewiss kein Name, der in der Wissenschaft in Zukunft beibehalten werden kann, da der Körper keine Aetherart ist, aber da wir noch zu wenig über die Natur dieser Körper wissen, worin der Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, um eine wissenschaftliche Nomenklatur dafür bilden zu können, so mag dieser Name als eine empirische Benennung dienen, die zugleich die Eigenschaft hat, an die Proportionen der Bestandtheile zu erinnern.

Chloroxaläther.

Er besitzt folgende Eigenschaften: Er ist farblos, frisch bereitet durchscheinend, wird aber allmälig milchweiss, krystallisirt in rectangulären Blättern, hat keinen Geruch und Geschmack, ist völlig neutral, schmilzt bei + 144°, zersetzt sich

aber dabei etwas. Ist unlöslich in Wasser, in feuchter Luft aber beginnt er allmälig feucht zu werden, von Salzsäure zu rauchen und am Ende zerfliesst er ganz und gar. Im Uebrigen wird er durch Wein- und Holz-Alkohol, Kartoffelfuselöl, Terpenthinöl und Aceton augenblicklich zersetzt; etwas langsamer geschieht die Zersetzung durch Aether und Aetherarten, und am langsamsten und schwierigsten durch essigsaures Methyloxyd. Er wird auch durch Alkalien zersetzt, selbst durch Ammoniak, sowohl in Gasform als auch in flüssiger Gestalt.

Bei den Analysen gab er immer kleine Spuren von Wasserstoff, 0,06 bis 0,17 Proc. Aber er leitet diesen von unvollständiger Reinheit ab. Im übrigen gab die Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	14,97	6	14,92
Wasserstoff .	0,06	—	—
Chlor	71,02	10	72,06
Sauerstoff . .	13,95	4	13,02

$= C^2O^3 + C^4Cl^{10}O$, nach Malaguti's Ansicht; aber es ist klar, dass die innere Anordnung sehr verschieden sein kann, z. B. $C^2O^4 + C^4Cl^5$, $C^3O^4 + C^3Cl^5$, $C^4O^4 + C^2Cl^5$, mit einem Wort, die rationelle Formel kann noch nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit aufgestellt werden.

Malaguti hat mit vieler Genauigkeit und Sorgfalt die Metamorphosen dieses Körpers studirt, mit Ausnahme seiner Zersetzung bei der trocknen Destillation, die meiner Ansicht nach untersucht zu werden verdient hätte. Er hat folgende Metamorphosen beschrieben:

Chloroxamethan.

1. *Mit Ammoniakgas.* Der Chloroxaläther, eingeschlossen in eine kleine tubulirte Retorte mit tubulirter Vorlage; durch welche man trocknes Ammoniakgas leitet, absorbirt dieses Gas und gibt einen Rauch, der sich als ein feiner Krystallstaub in dem Halse der Retorte niederschlägt, während ein stinkendes rauchförmiges Product durch das Ableitungsrohr weggeht. Nach beendigter Wirkung des Ammoniaks ist der Hals der Retorte mit einer farblosen Krystallisation gefüllt und die Innenseite der Kugel mit einem gelblichen, krystallinischen Sublimat überzogen. Alles wird zusammen in wenigem kochendem Wasser aufgelöst, woraus dann beim Erkalten eine grosse Menge prismatischer Nadeln anschiessen, die ein neuer Körper sind, welchen Malaguti *Chloroxamethane* nennt. In der Lösung, welche gelblich ist, bleibt Salmiak aufgelöst zurück, und daraus setzen sich erst nach einigen Stunden kleine, gelbe Kugeln mit polirter Oberfläche ab, die sehr hart sind und glasähnliche Bruchflächen annehmen. Sie werden in geringer Menge erhalten, entwickeln mit Kalkhydrat kein Ammoniak, aber wohl beim Kochen mit Kali. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Das Chloroxamethan hat folgende Eigenschaften: es schiesst in prismatischen Krystallen an, schmeckt anfangs süsslich und hernach bitter, schmilzt bei + 134° sublimirt sich aber dabei so leicht, dass es sich in einem etwas weiten Gefäss nicht schmelzen lässt. Die geschmolzene Masse ist ein klares Liquidum, welches krystallinisch erstarrt, aber etwas gefärbt ist. Der Kochpunkt ist + 200°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	16,80	8	16,86
Wasserstoff . .	0,71	4	0,68
Stickstoff . . .	4,84	10	4,88
Chlor	60,90	2	61,02
Sauerstoff . . .	16,75	6	16,56.

Diese Zusammensetzung ist sehr merkwürdig. Es ist nämlich bekannt, dass das von Dumas entdeckte Oxamethan aus 1 Atom Oxamid und 1 Atom oxalsaurem Aethyloxyd besteht. Der hier beschriebene Körper besteht, auf ähnliche Weise, aus 1 Atom Oxamid und 1 Atom von dem so eben erwähnten Chloroxaläther, denn:

1 Atom Oxamid . .	$= 2C$	$+ 4H$	$+ 2N$		$+ 2O$
1 Atom Chloroxaläther	$= 6C +$			$+ 10Cl$	$+ 4O$
1 Atom Chloroxamethan	$= 8C$	$+ 4H$	$+ 2N$	$+ 10Cl$	$+ 6O.$

De la Provostaye*) hat die Krystallform des Oxamethans und Chloroxamethans mit einander verglichen und hat gefunden, dass beide vollkommen isomorph sind und zu dem rhombischen System gehören, woraus zu folgen scheint, dass das Atomvolum des Chlors in der Verbindung mit dem des Wasserstoffs gleich gross sein und die Ordnung in der relativen Lage der einfachen Atome dieselbe sein müsse. Man hat daraus einen Beweis für die Richtigkeit der, aus den metaleptischen Ansichten hergeleiteten Formel entnehmen wollen. Was die Isomorphie anbetrifft, so ist sie ein rein chemisches Textur-Phänomen, beruhend auf dem Atomvolum und der relativen Lage, aber dass aus dieser relativen Lage kein

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 322.

sicherer Schluss gezogen werden kann, welche die binären oder ternären Verbindungen sind, durch deren entgegengesetzte elektrochemische Relationen die Verbindung existirt, ist leicht einzusehen. Ich will in diesem Fall an das Beispiel erinnern, welches ich in meinem Lehrbuche der Chemie 1837 (Bd. VI. p. 17) von einem Oxyd-Oxydul angeführt habe, wo die Lage der Atome nicht ungleich zu sein braucht, sie mag z. B. $\dot{F}e + \dddot{F}e$ oder $\dot{M}n^2 + \dddot{M}n$ sein. Das beobachtete Factum ist also sehr interessant, aber wenn man es zu einem unwidersprechlichen theoretischen Beweis erheben wollte, so würde man dadurch leicht zu falschen Ansichten verleitet werden. Es ist besser, es einer erweiterten Kenntniss, zu überlassen, die Ansicht aufzustellen, als sich im Voraus nach einer gewissen zu richten, die unrichtig befunden werden kann.

Wird das Chloroxamethan in kaustischem Ammoniak aufgelöst, was nicht schnell stattfindet, so verwandelt es sich, ohne dass dabei oxalsaures Ammoniak oder Salmiak gebildet wird, in ein Ammoniaksalz, welches eine neue Säure enthält, welche Malaguti *Acide chloroxalovinique* genannt hat, aus dem Grunde, weil sie eine gepaarte Oxalsäure ist, deren Paarling der Chloroxaläther ist. Das Oxamid nimmt dabei 2 Atome Wasser auf, wodurch es von $C^2O^2 + NH^2$ in $C^2O^3 + NH^4$ verwandelt wird, oder in oxalsaures Ammoniumoxyd, welches den Paarling in Verbindung zurückhält.

Acide Chlor-oxalovinique.

Um daraus die Säure zu bereiten, muss zuerst das Ammoniak durch kohlensaures Natron ab-

geschieden werden, von dem man einen kleinen Ueberschuss zusetzt. Darauf wird die Lösung bis zu einem gewissen Grade verdunstet und im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingetrocknet. Wenn auf diese Weise alles Ammoniak abgeschieden worden ist, wird das Salz in Wasser aufgelöst und das Natron so genau wie möglich mit Schwefelsäure gesättigt. Kommt von dieser ein Ueberschuss hinzu, so muss dieser mit Barytwasser weggenommen werden, worauf man die Flüssigkeit verdunstet, anfänglich im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zur Trockne. Aus dem Rückstande wird die freie Säure mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen und diese Lösung verdunstet, zuletzt im luftleeren Raume.

Man erhält sie als eine Masse von unregelmässig zusammengewebten, farblosen Nadeln, welche sehr leicht schmelzbar sind, brennend schmecken und einen weissen Fleck auf der Zunge machen, so wie sie auch die Haut entzünden und einen weissen Fleck darauf bewirken, umgeben von einem entzündeten, sehr schmerzhaften Ring. In dieser Beziehung gleicht sie der Chloressigsäure, welche ebenfalls eine gepaarte Oxalsäure ist. Sie ist so zerfliesslich, dass es fast unmöglich ist, sie aus der Evaporationsschale in ein Glas zu bringen, ohne dass nicht schon ein guter Theil dabei zerfliesst. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Sie zersetzt kohlensaure Salze und bildet eigenthümliche, leichtlösliche Salze mit Basen. Sie gab bei der Analyse:

	Gefunden		At.	Berechn.
Kohlenstoff	16,23	16,28	8	16,30
Chlor . .	60,05	60,35	10	59,02
Wasserstoff, Sauerstoff	23,72	23,37	4, 8	24,68

$= 2\dot{H} + \ddot{C} + C^6Cl^{10}O^4$, d. h. 1 Atom Oxalsäure, 1 Atom Chloroxaläther und 2 Atome Wasser. Malaguti hält es jedoch für wahrscheinlich, dass die Säure nur 1 Atom Wasser enthalte, zumal der Chlorgehalt in dem Versuche nur 1 Proc. höher als in der Formel ausgefallen ist, und dass die Abweichung von der Unmöglichkeit herrühre, sie für die Analyse völlig frei von Wasser zu erhalten. Da die Säure jedoch, ausser dem basischen Wasser, 1 Atom Krystallwasser enthalten kann, so sind 2 Atome Wasser nicht besonders unwahrscheinlich. Die Sache hätte inzwischen durch die Analyse eines der Salze dieser Säure sicher ausgemittelt werden können, aber eine solche Analyse ist nicht angegeben worden.

Es ist klar, wenn man sich in der Weinoxalsäure den Wasserstoff des Aethyloxyds gegen gleiche Aequivalente Chlor ausgewechselt denkt, so bekommt man die hier angegebene Zusammensetzung.

2. *Mit flüssigem Ammoniak.* Die Wirkung von diesem ist so äusserst heftig, dass man sehr kleine Portionen von dem Chloroxaläther zu dem Ammoniak setzen muss. Jede hineinfallende Portion veranlasst ein Brausen, wie von einem glühend eingesteckten Eisen. Der Chloroxaläther wird zerstört unter Absatz eines weissen schwerlöslichen Körpers, welcher Oxamid ist, während

in der Ammoniakflüssigkeit Salmiak und chloroxalweinsaures Ammoniak gebildet werden.

3. *Mit kaustischem Alkali.* Wird der Chloroxaläther im Kochen mit Kalihydrat zersetzt, so erhält man 1 Atom oxalsaures Alkali und 3 Atome Chlorür des Alkalis aus jedem Atom Chloroxaläther, und das übrige bleibt in der Lösung, welche dann $C^4Cl^4O^4$ enthalten muss. Wird das Alkali mit Kohlensäure gesättigt, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so löst dieser einen Körper auf, welcher in Blättern anschiesst, zerfliesst, neutral ist, bitter schmeckt, und in Lösung weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch Chlorcalcium gefällt wird, der aber beim Glühen ein alkalisches Chlorür zurücklässt. Er ist also ein Salz von dem Alkali mit einer Säure, welche bei den analytischen Versuchen die oben angegebene Zusammensetzung auszuweisen schien, aber mit welcher keine genauere Versuche ausgeführt wurden, weil Malaguti beabsichtigte, diese Versuche bis zum Studium der Metamorphosen des Regnault'schen Chloräthers (Jahresb. 1841, S. 493), dessen Darstellung ihm jedoch nicht glückte, aufzuschieben. Bei den Versuchen, welche Malaguti nach Regnault's Methode anstellte, hatte sich immer nur C^2Cl^3 gebildet.

Da das früher sogenannte Chlorkohlenoxyd offenbar eine gepaarte Kohlensäure ist, deren Paarling CCl oder Kohlenchlorür ist, so ist es sehr denkbar, dass diese gepaarte Kohlensäure sich hier in statu nascenti unzersetzt mit dem Alkali verbindet, zu $\dot{N}a\ddot{C} + CCl$.

4. *Mit Alkohol.* Der Chloroxaläther löst sich unter Zersetzung in Alkohol auf, dabei entsteht eine schwache Gasentwickelung von Kohlenoxydgas mit oder ohne Spuren von Kohlensäuregas. Zugleich bildet sich Aethylchlorür, und wird dann die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so fällt ein schwach gelbliches Oel nieder, während in der Lösung Salzsäure, Oxalsäure und zwei nicht genauer untersuchte Säuren zurückbleiben, von denen Malaguti eine für Chloroxalweinsäure hält.

Das Oel so lange mit Wasser gewaschen, als dadurch noch freie Säure ausgezogen wird, hat nach dem Trocknen im luftleeren Raume folgende Eigenschaften: Es ist schwach gelb, riecht weinartig, schmeckt anhaltend süss und hinterher bitter, ist vollkommen neutral, hat 1,3485 specif. Gewicht bei + 16°,5 und + 200° Kochpunkt, wobei es jedoch anfängt stark gefärbt zu werden. Feuchter Luft ausgesetzt oder lange mit Wasser, worin es unlöslich ist, in Berührung gelassen, wird es sauer von ein wenig gebildeter Chloroxalweinsäure. Es löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	17,17	8	17,34
Chlor . . .	62,59	10	62,79
Sauerstoff .	20,24	7	19,87.

Die Zusammensetzung $C^8Cl^{10}O^7$ gehört der Chloroxalweinsäure an, sie muss also entweder wasserfreie Chloroxalweinsäure oder ein damit isomerischer Körper sein, auch verwandelt sie sich durch Wasser sehr langsam in wasserhaltige Chloroxalweinsäure. Durch Ammoniak, sowohl gas-

förmiges als flüssiges, wird sie in reines Chloroxamethan verwandelt, und durch kaustisches Alkali in Chloroxalweinsäure, aber dabei entsteht gleichzeitig ein wenig Salzsäure und ein wenig Oxalsäure.

Malaguti bemerkt, dass es ihm nur ein Mal geglückt sei, diesen Körper so rein zu erhalten, wie die hier beschriebenen Reactionen und seine Analyse ihn darstellen, und dass er bei anderen Bereitungen mit oxalsaurem Aethyloxyd verunreinigt gewesen sei, welches dann nicht abgeschieden werden konnte, aber dessen Producte der Metamorphose die hier angegebenen Resultate bedeutend abändern.

Aconitsäure-Aether.

Crasso*) hat die Aethylverbindungen, welche die drei aus der Citronensäure hervorgebrachten Säuren bilden, beschrieben und analysirt.

Aconitsaures Aethyloxyd wird erhalten, wenn man Aconitsäure in der 3 bis 4 fachen Gewichtsmenge Alkohol auflöst und darauf die Lösung mit Salzsäuregas sättigt. Wasser fällt dann die Aethyloxydverbindung aus, die mit Wasser wohl ausgewaschen wird. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, dem Kalmusöl ähnlichem Geruch und höchst bitterem Geschmack. Hat 1,074 specif. Gewicht bei + 14° und + 236° Kochpunkt, wobei sie aber eine partielle Zersetzung erleidet und eine schwarze, fettartige Masse zurückbleibt. Besteht zufolge der Analyse aus $C^4H^{10}O + C^4H^2O^3$.

Itaconsäure-Aether.

Itaconsaures Aethyloxyd ist schon von Malaguti (Jahresb. 1839, S. 446) unter dem Namen

*) Annal. der Chem. u. Pharmac. XXXIV, p. 59, 65 u. 72.

Brenzcitronensäure-Aether beschrieben und analisirt worden. Crasso's Versuche stimmen damit sowohl in Betreff der Eigenschaften als auch der Zusammensetzung überein.

Citraconsäure-Aether.

Citraconsaures Aethyloxyd, bereitet auf dieselbe Weise wie der Aconitsäure-Aether, hat dieselben Eigenschaften, wie itaconsaures Aethyloxyd; Geruch, Geschmack, specif. Gewicht, Kochpunkt und Zusammensetzung sind vollkommen dieselben, so dass es wahrscheinlich ist, dass die eine isomerische Säure bei der Aetherbildung in die andere übergegangen ist. Unter solchen Umständen hätte es in der That verdient, diese beiden Aetherarten durch Alkali zu zersetzen, um zu erfahren, ob in dem erhaltenen Salze verschiedene Säuren enthalten sind, oder nur eine von beiden, und in diesem Falle, welche davon.

Ameisensäure-Aether.

Wöhler*) hat folgende leichte Bereitungsmethode des ameisensauren Aethyloxyds angegeben. Man vermischt 10 Th. Stärke mit 37 Th. höchst feingeriebenen Braunsteins, übergiesst sie in einer Retorte mit einem Gemisch von 30 Th. Schwefelsäure, 15 Th. Wasser und 15 Th. Alkohol von 0,838; legt dann einige wenige Kohlen unter die Retorte und unterhält ein gelindes Kochen, so lange das Uebergehende noch Aether enthält. Das Destillat wird mit Chlorcalcium gesättigt und der Aether im Wasserbade davon abdestillirt, was noch ein Mal wiederholt wird. Dabei wird der Aether durch Chlorcalcium gelb und er setzt dann auf dem Gefässe kleine weisse harte Krystalle ab. Die Farbe leitet Wöhler

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 238.

von Eisenchlorid her und die Krystalle hält er für eine Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol, welche in dieser Aetherart löslich ist und in dem Maasse daraus anschiesst, als sich mehr Chlorcalcium auflöst. Von diesen Einmischungen wird jedoch der Aether durch die zweite Rectification frei.

Zimmetsalpetersäure-Aether.

Mitscherlich*) hat zimmetsalpetersaures Aethyloxyd dargestellt. Es wird erhalten, wenn man 1 Th. Zimmetsalpetersäure mit 20 Th. Alkohol, der mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden ist, bei + 80° mehrere Stunden lang digerirt, bis sich die Säure aufgelöst hat, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt. Dabei setzt sich der Aether in prismatischen Krystallen ab, deren Form sich jedoch nicht genauer bestimmen lässt. Man löst die Krystalle wieder in kochendem Alkohol, der mit ein wenig kaustischem Ammoniak, wodurch der Aether nicht zersetzt wird, versetzt worden ist, und lässt sie daraus wieder anschiessen, um sie völlig rein zu bekommen. Sie schmelzen bei + 136° und gerathen bei + 300° ins Kochen, wobei sie jedoch zersetzt werden. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wurden sie zersetzt in Alkohol und zimmetsalpetersaures Kali. Mitscherlich hat darin den Kohlenstoffgehalt zu 59,74 und den Wasserstoffgehalt zu 4,955 Proc. bestimmt, was ganz mit der Formel $C^4H^{10}O + \ddot{N}C^{18}H^{12}O^2$, d. h. mit der neutralen Aethyloxydverbindung übereinstimmt. Die Existenz dieser Aetherart ist auch deshalb merkwürdig, weil wir

*) Monats-Bericht der K. Preuss. Acad. der Wissensch. 1840, p. 190.

vorher sehr wenige Beispiele von Verbindungen gepaarter Säuren mit Aethyloxyd kannten, zu welchen wahrscheinlich Oxamethan, Urethan, Ether chloroxicarbonique und Ether chloropyromucique gerechnet werden müssen.

Talgsäure-Aether.

Lassaigne hat zuerst den Talgsäure-Aether dargestellt (Jahresb. 1839 S. 420) und aus 1 Atom Talgsäure und 2 Atomen Aethyloxyd zusammengesetzt gefunden. Redtenbacher*) hat diese Verbindung untersucht und die von Lassaigne darüber angegebenen Eigenschaften zwar richtig gefunden, aber nicht die Zusammensetzung. Seine Zusammensetzung ist nach ihm:

	Gefunden	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,17	72	77,356	140	77,198
Wasserstoff	12,84	146	12,805	282	12,696
Sauerstoff .	9,99	7	9,839	14	10,106.

Diese Formeln sind nach $C^{68}H^{136}$ berechnet, als einem wahrscheinlich richtigeren Ausdruck für die Zusammensetzung des Radicals der Talgsäure, wie $C^{68}H^{134}$, wonach Redtenbacher gerechnet hat.

Die Rechnungen gehen von folgenden Formeln aus, in welchen $\bar{S}t$ Talgsäure und $\dot{E}$ Aethyloxyd bedeutet, die erstere, $\bar{S}t + \dot{E} + \dot{H}$, entspricht einer Talgweinsäure, worin das Wasseratom gegen 1 Atom von einer anderen Base dürfte ausgewechselt werden können, und die letztere, $(\bar{S}t\dot{E}\dot{H}) + (\bar{S}t\dot{H}^2)$, entspricht nach Liebig's und Pelouze's Analyse der Zusammensetzung des Stearins, worin 1 Atom Glycerin gegen 1 Atom Aethyloxyd ausgewechselt worden wäre. Die erstere Vor-

*) Annal. der Chem. und Pharmac., XXXV, p. 52.

stellung ist hier wohl wahrscheinlich die richtigere. Jedenfalls ist es klar, dass die Verbindung nicht als $\bar{St}\dot{E}^2$ betrachtet werden kann, wie Lassaigne angegeben hatte. Eine Analyse von Stenhouse*) mit dem Talgsäure-Aether aus der Cacaobutter hat ausserdem Redtenbacher's Analyse vollkommen bestätigt.

Margarinsäure-Aether.

Varrentrapp**) hat das margarinsaure Aethyloxyd analysirt, welches früher von Laurent (Jahresb. 1839, S. 422) beschrieben worden ist. Es ist fest und schmilzt bei + 22°. Laurent's Angabe, dass es durch Kalihydrat nicht zersetzt werde, ist nicht richtig. Die Veränderung geht in der Kälte äusserst langsam vor sich, aber selbst kohlensaures Alkali wirkt darauf ein. Bei + 200 wird es zersetzt, es geht eine alkoholische Flüssigkeit über und das, was zuletzt übergeht, ist grösstentheils Margarinsäure.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,82	38	76,612
Wasserstoff . .	12.74	78	12,837
Sauerstoff . . .	10,44	4	10,551

$= C^4H^{10}O + C^{34}H^{68}O^3$. Es ist also neutrales margarinsaures Aethyloxyd.

Oelsäure-Aether.

Varrentrapp***) hat auch das ölsaure Aethyloxyd analysirt, worüber ich die Zahlenresultate S. 298 mitgetheilt habe. Es besteht aus 1 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Oelsäure. Diese Aetherart wird sehr leicht gebildet, wenn man die Oel-

*) A. a. O. XXXVI, p. 58.

**) A. a. O. XXXV, p. 80.

***) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXV, p. 206.

säure in Alkohol auflöst und Salzsäuregas in die Lösung leitet. Schon ehe $1/_6$ von dem Salzsäuregas hinzugekommen ist, welches der Alkohol auflösen kann, ist der Aether gebildet und ausgefällt. Man scheidet ihn mit Wasser ab und wäscht ihn abwechselnd einige Male mit Wasser, welches Alkohol und Salzsäure auszieht, und mit Spiritus von 0,9 spec. Gewicht, der einen möglichen Ueberschuss von Oelsäure wegnimmt, und endigt mit Schütteln mit Wasser, worauf der Aether durch Chlorcalcium getrocknet wird. Er wird bei der trocknen Destillation zersetzt.

Elaïdinsäure-Aether.

Meyer*) hat das elaïdinsaure Aethyloxyd analysirt, worüber ich bereits S. 302 die Zahlenresultate mitgetheilt habe. Es wird auf dieselbe Weise, wie das vorhergehende, erhalten und gereinigt. Es ist ein ölartiger Körper, der in der Kälte geruchlos ist und in der Wärme wenig riecht. Es kann nicht unzersetzt überdestillirt werden, wie dies schon Laurent (Jahresb. 1839 S. 421) angegeben hat.

Cocinsäure-Aether.

Bromeis**) hat das cocinsaure Aethyloxyd untersucht und es auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden dargestellt. Der Aether scheidet sich ab und schwimmt auf der Flüssigkeit, wenn man diese zuerst mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser schüttelt, worauf er, mit Chlorcalcium in Berührung gelassen oder darüber abdestillirt, ein wasserklares, dünnflüssiges Liquidum bildet von angenehmem Aepfel-Geruch. Es ist eine neutrale

*) A. a. O. p. 184.
**) A. a. O. p. 279.

Verbindung von 1 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Cocinsäure. Ich habe bereits S. 312 die Zahlenresultate der Analyse angeführt.

Palmitinsäure-Aether.

Fremy *) hat palmitinsaures Aethyloxyd dargestellt und analysirt. Es wurde durch Erhitzung eines Gemisches von der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und erstarrt bei + 21°. Es kann in schönen prismatischen Krystallen erhalten werden, die einen schwachen ätherartigen Geruch besitzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,6	36	76,4
Wasserstoff	12,5	72	12,4
Sauerstoff	10,9	4	11,2,

es ist also $= C^4H^{10}O + C^{32}H^{62}O^3$, oder eine neutrale Aetherart.

Metamorphosen des Alkohols durch verschiedene Reagentien. Mit Schwefelsäure unter vermindertem Luftdruck.

Vom Alkohol sind verschiedene Metamorphosen nebst den dabei hervorgebrachten Producten studirt worden. Kuhlmann **) gibt an, dass ein Gemische von 2 Atomgewichten wasserhaltiger Schwefelsäure $\dot{H}\ddot{S}$, und 1 Atomgewicht wasserfreien Alkohols, das unter gewöhnlichem Luftdruck bei + 140° Aether liefert, unter vermindertem Luftdruck, ungefähr bei 0m,04, bereits bei + 30° kocht, indem der Kochpunkt nachher allmälig bis auf + 145° steigt; dabei geht im Anfange Alkohol allein über, bei + 104° fängt die Masse an einen Rauch auszugeben und dabei geht Weinöl und schweflige Säure über, ohne dass sich eine Spur von gebildetem Aether zeigt. Auch brachten solche Chloride, die mit Alkohol

*) A. a. O. XXXVI, p. 46.
**) A. a. O. XXXIII, p. 218.

bei gewöhnlichem Druck Aether bilden, bei einer Pression von nur 0m,04 keinen Aether hervor.

Thiomelansäure.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 457, sowohl der Versuche von Erdmann als auch von Lose über die schwarze kohlige Masse, welche sich bei der Bereitung von ölbildendem Gase aus Alkohol mit Schwefelsäure bildet. Die Abweichungen, welche zwischen den Resultaten beider statt fanden, haben Erdmann*) veranlasst, diese Untersuchung wieder aufzunehmen, um zu entscheidenderen Resultaten zu gelangen. Es hat sich dabei gezeigt, dass dieser schwarze Körper eine schwache Säure ist, die mit Basen höchst schwerlösliche Salze bildet, so dass selbst das Kalisalz unlöslich ist. Der von Lose angeführte schwerverbrennliche Körper, welcher bei der Verbrennung der Säure in offener Luft zurückbleiben soll, erklärt Erdmann für schwefelsaures Kali, herrührend davon, dass sich bei der Befreiung der Säure von Schwefelsäure durch Waschen mit kalihaltigem Wasser das Kalisalz bildet. Wird dagegen die Säure mit Ammoniak gewaschen, so verbrennt dieser Körper leicht und ohne Rückstand, aber er entwickelt Ammoniak mit Kali. Erdmann hat diesen schwarzen sauren Körper, der, bevor er mit Alkali behandelt wird, und auch nachdem man durch kochendes Wasser die Säure daraus ausgewaschen hat, das Lackmuspapier röthet, *Thiomelansäure* genannt.

Er bereitete diese Säure auf folgende Weise: 8 bis 10 Th. concentrirter Schwefelsäure werden mit 1 Th. wasserfreien Alkohols vermischt und

---

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 291.

allmälig erhitzt, aber zuletzt nicht über + 180°, bis die Masse nicht fliesst, sondern ein klumpiges Gemisch bildet. Dieses wird mit Wasser vermischt und damit zu einem fein zertheilten Brei angerieben, den man dann mit mehr Wasser verdünnt. Die geklärte saure Flüssigkeit wird abgegossen und kochendes Wasser wieder aufgegossen, womit die Masse so oft wiederholt ausgekocht wird, bis das davon wieder abfiltrirte Wasser nicht mehr durch Chlorbariumlösung getrübt wird. Dann wird die Masse getrocknet. Sie ist schwarz, auf der Oberfläche matt, im Bruch glasähnlich oder steinkohlenähnlich, und völlig ausgetrocknet schwierig zu Pulver zu zerreiben. Sie enthält viel Wasser, welches sie beim Trocknen zwischen + 130° und + 150° abgibt, verträgt + 170° ohne zersetzt zu werden. Verbrennt ohne Schwierigkeit und lässt, wenn die Schwefelsäure rein war, keinen Rückstand. Mit löslichen Basen übergossen und erhitzt, verbindet sie sich mit der Base, ohne dass sich dabei ihr Ansehen verändert und ohne dass sie von der Base aufgelöst wird. Die bei + 150° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	67,66	80	67,88
Wasserstoff . .	3,34	48	3,32
Schwefel . . .	6,65	3	6,69
Sauerstoff . . .	22,35	20	22,11.

Das Kalisalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,78	80	59,96
Wasserstoff . .	2,91	48	2,93
Schwefel . . .	5,70	3	5,91
Sauerstoff . . .	20,26	20	19,63
Kali	11,35	2	11,57.

Die analytischen Resultate legen dar, dass die Thiomelansäure eine gepaarte Schwefelsäure ist, aber worin, gleichwie in der Benzoëschwefelsäure, sich 2 Atome Schwefelsäure mit nur 1 Atom von dem Paarling verbunden haben. Der letztere besteht dann aus $C^{80}H^{48}SO^{14}$, und er zeigt durch diese grosse Anzahl der Elemente und der Sauerstoffatome, dass er wiederum zusammengesetzt ist aus wenigstens zwei Oxyden, vielleicht aus $C^{80}H^{48}O^{12} + \dot{\ddot{S}}$, etwa so wie in der Benzidschwefelsäure. Ihre Formel wird also $= 2\ddot{S} + C^{80}H^{48}SO^{14}$, und jedes Atom davon sättigt 2 Atome Basis, d. h. das Salz enthält auf 1 Atom von dem Paarling 2 Atome schwefelsaures Salz. Atomgewicht der Säure $= 9017{,}8$ und Sättigungscapacität derselben $= 2{,}211$.

Durch Digestion des Kalisalzes mit Salzen von anderen Basen kann man die Verbindungen dieser Basen mit der Thiomelansäure bereiten, aber es geht lange Zeit darauf, bevor die Zersetzung vollständig geschehen ist.

Holzspiritus gibt mit Schwefelsäure eine analoge Verbindung, aber von einer ganz anderen Zusammensetzung, die bei einem vorläufigen Versuche 67,14 Kohlenstoff, 1,73 Wasserstoff, 1,40 Schwefel und 29,73 Sauerstoff gab.

Methionsäure.

Wenn man nach Liebig's Methode Isäthionsäure bereitet, so erhält man, ausser isäthionsaurem Baryt, ein anderes Barytsalz, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem isäthionsauren Baryt scheiden lässt. Diese Säure ist später von Liebig *Methionsäure* *) genannt

*) Traité de Chimie organique, par J. Liebig. I, 372.

worden. Liebig theilte bei ihrer ersten Entdeckung eine Analyse davon mit, zufolge welcher das Barytsalz der Säure aus $\dot{B}\dddot{S} + CH^6 SO^4$ besteht. Ueber die Eigenschaften dieser Säure hat er nicht mehr angegeben, als dass sie sehr sauer ist und dass ihre Lösung das Kochen verträgt, ohne zersetzt zu werden. Da die Analyse dieses Barytsalzes mit einer geringen Menge angestellt worden war, so hielt es Liebig für nöthig sie zu bestätigen, und er hat sie deshalb unter seiner Leitung aufs Neue von Redtenbacher*) analysiren lassen. Diese Analyse hat vollkommen dasselbe Resultat gegeben wie das von Liebig, welches also dadurch bestätigt wird. Redtenbacher stellt als Alternative folgende Formeln auf: $\dot{B}a\ddot{S} + \ddot{S}CH^6O$ und $\dot{B}a\dddot{S} + CH^2\ddot{S} + 2\dot{H}$; aber wenn aus keiner der Verbindungen dieser Säure diese 2 Atome Wasser entfernt werden können, was jedoch noch nicht untersucht worden ist, so kann die letzte Formel nicht richtig sein.

Ob diese Säure eine gepaarte Schwefelsäure oder nur ein saures Salz von einer organischen Basis ist, wurde auch nicht durch Versuche bestimmt. Enthält das Barytsalz kein Wasser, und kann nicht durch Kochen mit einem Ueberschuss von Alkali ein reines schwefelsaures Salz daraus erhalten werden, so dürfte die Säure darin als eine gepaarte Schwefelsäure zu betrachten sein, deren Paarling dann $CH^6O^2\ddot{S}$ sein kann

Alkohol mit Chromsäure.

Böttger**) hat gezeigt, dass sich wasserfreier Alkohol und trockne Chromsäure einander unter

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 256.
**) A. a. O. XXXVII, p. 117.

Feuererscheinung zersetzen. Wirft man trockne Chromsäure auf wasserfreien Alkohol, so wird die Säure reducirt unter starkem Glühen und unter starker Entwickelung von Aldehyd. Tropft man Alkohol auf die Säure, so entzündet er sich augenblicklich, und sobald der Alkohol zu brennen aufgehört hat, fährt die Säure noch lange fort zu glühen. Geschieht der Versuch in einer offenen Flasche, so entsteht eine Explosion, nach welcher man Alkohol und Säure ohne neue Explosion eintragen kann, und man sieht dann die glühenden Chromsäure-Theilchen sich umherwirbeln und die Flasche sich mit Aldehyddämpfen erfüllen.

Alkohol mit Cyanwasserstoffsäure und Chlor.

Stenhouse*) hat die Dämpfe von Cyanwasserstoffsäure, entwickelt aus Cyaneisenkalium durch Destillation mit Schwefelsäure, aufgefangen, sie dann rectificirt und die Dämpfe dabei in Alkohol strömen lassen, bis dieser damit völlig gesättigt worden war. Als darauf Chlorgas in das Gemisch geleitet wurde, entstand ein starkes Aufbrausen von Kohlensäuregas, welches entwickelt wurde, während sich Krystalle von Salmiak aus der Flüssigkeit absetzten. Der Chlorgasstrom darf nicht stark sein und es muss durch äussere Abkühlung alle Erwärmung der Flüssigkeit verhindert werden. Nach beendigtem Aufbrausen wird das Einleiten des Chlorgases unterbrochen. Wird dann die mit Wasser vermischte Flüssigkeit erhitzt, so lösen sich die abgesetzten Krystalle wieder auf, und beim Erkalten schiesst eine neu gebildete Verbindung in dünnen, langen, weissen, seideglänzenden Nadeln an, die dem schwefel-

*) Annal. der Chem. und Pharmacie, XXXIII, p. 92.

sauren Chinin ähneln. Diese Verbindung ist völlig neutral, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 120° und sublimirt sich dabei einem kleinen Theil nach. Sie kann entzündet werden und brennt dann mit grosser, gelber Flamme, ohne Rauch oder Russ. Sie ist ein wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kochendem, woraus sie beim Erkalten wieder anschiesst. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt daraus bei der Verdunstung. Ammoniak wirkt in flüssiger Form nicht auf ihre Zusammensetzung, aber beim Kochen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, und man erhält eine braune Auflösung. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie auf und Wasser fällt sie aus der Lösung unverändert wieder aus. In Salzsäure ist sie unauflöslich.

Sie kann auch hervorgebracht werden, wenn man eine concentrirte Lösung von Quecksilbercyanid in Alkohol auf fein geriebenes Quecksilbercyanid giesst und Chlor in einem langsamen Strom einleitet, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht zu sehr erhitzt *).

Die Verbindung wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,760	16	35,60
Wasserstoff	5,038	28	5,08
Stickstoff	10,350	4	10,30
Chlor	25,930	4	25,75
Sauerstoff	22,922	8	23,27.

*) Versuche in derselben Beziehung sind bereits von Aimé angestellt worden (Jahresb. 1839, S. 424), deren Zuverlässigkeit durch die hier angeführten in Frage gestellt werden.

Liebig glaubt, dass die Bestandtheile auf folgende Weise zusammengepaart werden könnten:

$$
\begin{array}{llllll}
\text{3 At. Aldehyd} & = C^{12} & + H^{18} & & & + O^{3} \\
\text{2 At. Chlorcyan} & = C^{4} & & + N^{4} & + Cl^{4} & \\
\text{5 At. Wasser} & = & H^{10} & & & + O^{5} \\
\hline
& = 16C & + 28H & + 4N & + 4Cl & + 8O.
\end{array}
$$

Diese Verbindungsart ist die einfachste Ansicht von der Metamorphose, die man sich machen kann, Chlor gibt Aldehyd und Wasser mit Alkohol und Chlorcyan mit der Cyanwasserstoffsäure. Aber Wasser ist selten oder niemals ein Bestandtheil von Verbindungen dieser Art; wenn die Formel dessen Vorhandensein voraussetzt, ohne dass es mit Beibehaltung der Natur der übrigen Verbindung abgeschieden werden kann, so ist es wohl richtiger anzunehmen, dass die Verbindung die Bestandtheile desselben in einer anderen Form, als Wasser, enthalte. Dabei bleibt es noch sehr unsicher, ob Chlor und Stickstoff darin als Cyan enthalten sind. Inzwischen hat die Liebig'sche Formel den Vorzug, dass man dadurch die elementare Zusammensetzung leicht im Gedächtniss behält.

Alkohol mit Alkali.

Dumas*) und Stass haben eine Methode beschrieben, um die zersetzende Einwirkung der Alkalien auf mehr oder weniger flüchtige Körper bei einer mässig erhöh'ten Temperatur zu studiren, welche alle Aufmerksamkeit verdient und welche eine allgemeine Untersuchungsmethode bei den Metamorphosen dieser Art werden muss. Man bringt ein bestimmtes Gewicht Kalihydrat in glühenden Fluss und mischt ein gleiches Ge-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 113.

wicht pulverisirten kaustischen Kalks ziemlich genau darunter. Die Masse erhärtet beim Erkalten, worauf sie zu einem feinen Pulver gerieben und zum Gebrauch verwahrt wird. Sie hat die Eigenschaft nicht in der Temperatur zu schmelzen, welche angewandt werden muss, so dass also der Versuch in einem Glasgefäss geschehen kann. Sie nennen sie *Chaux potassé*, was mit *Kalikalk* übersetzt werden kann.

Um die Wirkung des Kalihydrats auf Alkohol zu untersuchen, vermischen sie eine Portion von dem kalkhaltigen Kalihydrat mit Alkohol. Dabei entsteht eine chemische Verbindung des Alkohols mit den Basen unter Entwickelung von Wärme. Darauf lassen sie allen Ueberschuss des zugesetzten Alkohols im Wasserbade abdunsten, versehen das Gefäss mit einem Gasentwickelungsrohr und erhitzen bis zu dem Punkte, welchen sie Temperature modérée nennen, ohne dass sie die Gradzahl angeben. Dann entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas, vermischt mit sehr wenig, z. B. zwischen 4 und 5 Proc., Kohlenwasserstoffgas in Minimum. Die Masse schwärzt sich nicht, sondern sie erhält sich farblos, und wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, so ist der Versuch beendigt. Das Alkali ist dann mit so viel Essigsäure verbunden, als aus dem vorher damit verbundenen Alkohol erhalten werden kann. Die Erklärung dieser Reaction ist sehr einfach, 1 Doppelatom Alkohol, $C^4 \overline{H}^{12} O^2$, verliert 6 Atome Wasserstoff, welche in Gestalt von Wasserstoffgas abgehen, 1 Atom Wasser wird reducirt, dessen Wasserstoff auch weggeht, und das reducirte Wasserstoffatom wird durch 1 Atom von der so neu-

gebildeten Essigsäure, $C^4H^6O^3$, ersetzt. Das Kohlenwasserstoffgas rührt von der anfangenden Zersetzung des essigsauren Salzes auf Kosten des überschüssigen Kalihydrats her.

Diese Reaction ist absolut dieselbe, welche, wie früher Liebig und Wöhler gezeigt haben, stattfindet, wenn Bittermandelöl in der Wärme mit festem Kalihydrat behandelt wird, wobei benzoësaures Kali gebildet und Wasserstoffgas entwickelt wird.

Holzalkohol, auf dieselbe Weise behandelt, gibt bei einer sehr genau abgepassten Hitze ameisensaures Kali, und bei einer stärkeren ameisensaures und oxalsaures, und zuletzt nur kohlensaures Kali, während sich nur reines Wasserstoffgas entwickelt.

Aldehyd, in Dampfform über Kalikalk geleitet, gibt Wasserstoffgas und Essigsäure, wie Alkohol.

Dumas ist durch diese Reactionen zu dem Schluss geführt worden, dass alle Körper, welche sich auf diese Weise in Wasserstoffgas und eine Säure zersetzen lassen, Alkoholarten seien. Wäre diese Ansicht richtig, so würde die Klasse von Alkoholarten eine grosse Menge von organischen Verbindungen umfassen, denen im Uebrigen alle Analogie in ihren übrigen Eigenschaften mangelt. Demnach gehören zufolge dieser Versuche der Weinalkohol, Holzalkohol und die Base im Wallrath, das Aethal, zu den Körpern, welche Dumas Alkohole nennt, und das Glycerin zu den corps fonctionnant comme alcools dans certaines occasions *).

*) Dumas und Stass fanden (das. p. 148), dass Glyce-

Wasserfreier Alkohol in Dampfform über wasserfreie Baryterde geleitet, verwandelt sich zuerst in ölbildendes Gas und der Baryt in Hydrat, darauf verwandelt dieses Barythydrat die nun dadurch gehenden Alkoholdämpfe in Essigsäure, die sich mit dem Baryt verbindet, und in Wasserstoffgas, welches gasförmig weggeht, und in höherer Temperatur wird das essigsaure Salz durch das Wasser des überschüssigen Hydrats in Kohlenwasserstoff, CH^4, und in kohlensauren Baryt verwandelt.

Kuhlmann*) gibt an, dass sich wasserfreier Weinalkohol, gleichwie der wasserfreie Holzalkohol, mit wasserfreiem Baryt verbindet, und dass er damit einen in farrnkrautähnlichen Krystallen anschiessenden Körper bildet. Diese Verbindung gibt bei der trocknen Destillation zuerst ein wenig Alkohol, schwärzt sich dann, gibt ölbildendes Gas, darauf CH^4, und zuletzt bleibt farbloser kohlensaurer Baryt zurück.

Schwefelkalium, erhalten durch Glühen des schwefelsauren Kali's mit Kohlenpulver, wird von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und man kann aus dieser Lösung zweierlei Arten von Krystallen bekommen, die beide farblos sind, und wovon die eine aus K mit Alkohol und die andere aus K

---

rin, auf dieselbe Weise, wie Alkohol, mit kalkhaltigem Kalihydrat behandelt, Wasserstoffgas und essigsaures und ameisensaures Kali gab. Sie hatten zwar die Meinung gehabt, dass es eine Glycerinsäure, $= C^{12} H^{12} O^8$, werden würde, aber sie vermuthen, dass ein Anderer in der Hervorbringung dieser, aus der Alkoholnatur hergeleiteten Säure glücklicher werde sein, als sie.

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 103.

mit Alkohol besteht. Die letzteren schiessen in Prismen an.

Aetherarten mit Kalium und Natrium.

Löwig und Weidmann*) haben verschiedene Versuche über die Einwirkung des Kaliums und Natriums auf einige Verbindungen von Aethyloxyd mit vegetabilischen Säuren beschrieben. Sie sind dabei von folgenden Ansichten ausgegangen: Alkohol ist Aethyloxydhydrat, das Wasser ist in dieser Verbindung der Repräsentant für die Säure in den Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren; aber das Wasser wird von Kalium reducirt zu Wasserstoffgas, während das Kaliumoxyd sich mit dem Aethyloxyd verbindet, also muss in einer Verbindung von einer Säure mit Aethyloxyd bei der Behandlung mit Kalium die Säure zu einem niedrigeren Oxydationsgrade reducirt werden. Auf diese Weise haben sie die Wirkung des Kaliums auf essigsaures, benzoësaures, ameisensaures und oxalsaures Aethyloxyd untersucht.

Mit dem Essigäther wurde ein Salz erhalten, dessen Säure die Eigenschaft besass, Silbersalze zu reduciren und in Essigsäure verwandelt zu werden, aber sie konnte nicht richtig dargestellt werden, weil sie ihrer Meinung nach auf Kosten der Luft so schnell in Essigsäure verwandelt wird, dass das, was sie analysirten, als Essigsäure erkannt wurde. Dessen ungeachtet sagen sie, dass sich 2 Atome Essigäther und 3 Atome Kalium einander zersetzen in 1 Atom $\dot{K} + C^4H^{10}O$, Aetherkali, und in 2 Atome $\dot{K} + C^4H^6O^{2\frac{1}{2}}$, oder unteracetyligsaures Kali.

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 95.

Die Zersetzung des Benzoëäthers brachte eine unterbenzoylige Säure hervor $= C^{14}H^{10}O^{1\frac{1}{2}}$, welche 1 Atom Bleioxyd oder Kali sättigt, und die Eigenschaften und das Ansehen eines Harzes besitzt.

Ameisensäure-Aether veranlasste die Bildung von Kohlenoxyd, Alkohol und einer Säure, welche, abgeschieden und mit Baryt gesättigt, ein Barytsalz gab, zusammengesetzt aus $3\dot{B}a + C^8H^8O^9$, was sie so erklären, dass es ein Gemisch von 2 Atomen ameisensaurem Baryt und 1 Atom $\dot{B}a + C^4H^4O^3$ gewesen sei. Dies letztere wäre bernsteinsaurer Baryt. Aber es wurden keine Versuche angestellt, um eine solche Säure abzuscheiden oder ihr Vorhandensein darin zu beweisen.

Oxaläther gab, wie bereits aus Ettling's Versuchen bekannt ist, Kohlenoxydgas und Kohlensäure-Aether. Die nach der Behandlung des Oxaläthers mit Natrium zurückbleibende Masse, von der das kohlensaure Aethyloxyd abdestillirt worden war, wurde in Wasser aufgelöst und diese Lösung gab bei der Destillation Alkohol; der Rückstand in der Retorte war eine dunkelbraune, alkalische Flüssigkeit, aus welcher durch Sättigung des Alkali's mit einer stärkeren Säure ein schwarzer Körper gefällt wurde, den sie Nigrinsäure nennen. Diese Säure bildet mit Alkalien schwarzbraune Verbindungen, die nach der Verdunstung des Wassers schwarze, spröde, amorphe Massen bilden, und mit den Salzen der Erden und Metalle schwarze Niederschläge, welche Verbindungen der Nigrinsäure mit der

Base der Salze sind. In diesen Verhältnissen ist sie der Huminsäure ganz ähnlich, und sie ist ungefähr eben so procentisch zusammengesetzt, wie Sprengel und Malaguti die Huminsäure zusammengesetzt gefunden haben. Sie analysirten ihr Bleisalz und geben dafür die Formel $PbC^{14}H^{14}O^{7}$. Inzwischen weicht das Resultat der Analyse von dem der Rechnung ab um 1,34 Proc. Kohlenstoff zu wenig und ⅓ Proc. Wasserstoff zu viel. Die schwarze Säure ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol. Wird diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und stehen gelassen, so fällt ein wenig Schwefel nieder und man hat einen braunen, in Wasser löslichen Körper, der sich in der Luft wieder höher oxydiren und die in Wasser unlösliche schwarze Verbindung wieder bilden soll.

Aetherarten mit Kalikalk.

Dumas[*]) und Stass haben die Aetherarten bei etwas erhöhter Temperatur mit kalkhaltigem Kalihydrat behandelt, durch welches sie den Aether, wenn er ein sehr flüchtiger war, gasförmig streichen liessen, im entgegengesetzten Fall wurde er nur darauf getropft, wie bei der Zersetzung des Alkohols angeführt ist.

Aether im freien Zustande gibt ein Gemisch von Wasserstoffgas und CH^4, und bildet kohlensaures Kali, ohne Spur von Essigsäure oder Ameisensäure.

Chloräthyl und Jodäthyl geben mit der grössten Leichtigkeit ganz reines ölbildendes Gas, ein wenig Wasser und Chlor- oder Jodkalium. Chlor-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 151.

äthyl in Gasform mit Ammoniakgas erhitzt, gibt ölbildendes Gas und Salmiak.

Oxalsäure-Aether verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit dem Kalihydrat und gibt beim Erhitzen Wasserstoffgas und essigsaures und kohlensaures Kali, ohne Spur von oxalsaurem, welches durch die Hitze zerstört wird.

Essigäther verhält sich eben so, aber er gibt nur essigsaures Kali.

Benzoëäther ebenfalls. Der Rückstand enthält benzoësaures und essigsaures Kali.

Schwefeläthylverbindungen.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 514, an, dass Löwig und Weidmann eine neue Säure entdeckt haben, die eine gepaarte Schwefelsäure ist, deren Paarling $C^4 H^{10} OS$ ist. Dieser Paarling würde dann 1 Atom Aethyl gleichzeitig mit 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Schwefel verbunden enthalten. Eine solche Ansicht hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, aber da wir nun anfangen, mehrere gepaarte Schwefelsäuren kennen zu lernen, in welchen 2 Atome von der Säure mit 1 Atom von dem Paarling verbunden sind, so kann die Zusammensetzung dieser Säure mit unseren gewöhnlichen chemischen Begriffen vielleicht besser in Uebereinstimmung gebracht werden, wenn man sie als der letzteren Art angehörig betrachtet, mit der Annahme dass der Paarling zusammengesetzt sei aus Aethylbioxyd und Aethylbisulfuret; die Formel der Säure wird dann $= 2\dot{\bar{S}} + C^4 H^{10} O^2 = C^4 H^{10} S^2$.

Diese Zusammensetzung hat etwas von der der Isäthionsäure, die eine gepaarte Schwefelsäure zu sein scheint, deren Paarling $C^4 H^{10} O^2 \dot{S}$ sein kann, im Fall sie nicht eine gepaarte Unterschwe-

felsäure ist, so wie wir auch vermuthet haben, dass sie = $\ddot{S} + C^4 H^{10} O^2$ sein könnte.

Löwig und Weidmann*) haben ferner die sogenannte Sulfäthyl-Schwefelsäure untersucht. Sie wird leicht erhalten, wenn man Mercaptan (Aethylsulfhydrat) in gelinder Wärme durch verdünnte Salpetersäure zersetzen lässt, so lange das Mercaptan die Reduction der Salpetersäure bewirkt. Dabei wird fast gar keine freie Schwefelsäure gebildet. Die Sulfäthylschwefelsäure, im Wasserbade verdunstet, lässt eine dünne ölähnliche Flüssigkeit zurück, aus welcher sich in der Kälte farblose Krystalle absetzen, die in feuchter Luft zerfliessen; sie ist löslich in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen.

Sie treibt Kohlensäure aus Basen und bildet eigenthümliche Salze, welche das characteristische Unangenehme der Säure im Geschmack haben.

Das *Kalisalz* schiesst aus einer syrupdicken Lösung in undurchscheinenden, blättrigen Krystallen an, die in der Luft zerfliessen. Es löst sich wenig in kaltem Spiritus, aber in grösserer Menge in kochendem, aus dem es beim Erkalten in seideglänzenden Blättern anschiesst. Die Krystalle enthalten auf jedes Atom Kali 2 Atome Wasser, von welchen das eine bei + 120°, das andere beim Schmelzen weggeht. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, fängt das Salz an zu schäumen, wird braun und entwickelt stinkende Dämpfe. Der Rückstand enthält ein Gemisch von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium.

Ist dieses richtig beobachtet und enthält also

*) Poggend. Ann. XLIX, p. 329.

der Rückstand des Salzes Schwefelkalium, bevor die Temperatur so hoch stieg, dass das schwefelsaure Kali durch die rückständige Kohle zu Schwefelkalium reducirt wurde, so deutet diess auf eine andere Anordnung der Bestandtheile des Salzes, als die im Vorhergehenden angeführten Formeln darstellen. Es ist nämlich eine Eigenschaft der Sulfite, dass sie bei einer gewissen, nicht besonders hohen Temperatur in schwefelsaures Salz und Schwefelmetall zersetzt werden. Die Säure könnte dann vielleicht sein, $= \ddot{S} + C^4 H^{10} \ddot{S}$. Aber so lange wir noch kein anderes Beispiel von einer gepaarten schwefligen Säure kennen, die ihre Natur als Säure behält, muss man diese Vermuthung vorläufig auf sich beruhen lassen.

Das *Natronsalz* gleicht in allen seinen Verhältnissen dem Kalisalze. Das *Ammoniumoxydsalz* wird beim Verdunsten sauer und krystallisirt dann in glänzenden Blättern, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und in der Luft zerfliessen. Das *Barytsalz* ist im vorigen Jahresberichte, S. 415, beschrieben worden. Es enthält im krystallisirten Zustande 1 Atom Wasser. Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ganz ähnlich. Die Krystalle enthalten Wasser, sie verändern sich nicht in der Luft, aber unterscheiden sich von dem Barytsalz durch ihre Löslichkeit in Spiritus. Das *Talkerdesalz* ist leicht löslich, krystallisirt in unregelmässigen Prismen, fatiscirt in gelinder Wärme und löst sich leicht in Alkohol. Das *Manganoxydulsalz* ist dem vorhergehenden ganz ähnlich. Das *Eisenoxydulsalz* wird am besten durch Auflösung von Eisenfeilspänen in der Säure erhalten, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird.

Es schiesst dann in farblosen Prismen an, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Das *Zinksalz* ist leicht löslich, schiesst in Dendriten an, wird feucht in feuchter und verwittert in trockner Luft. Enthält auf jedes Atom Zinkoxyd 8 Atome Wasser. Nach dem Erhitzen bis zu + 120° bleiben 6 und nach dem Erhitzen bis zu + 180° 3 Atome zurück. Das *Bleioxydsalz* ist leicht löslich, krystallisirt in Blättern, ist schwer löslich in Spiritus, enthält auf 2 Atome Basis 3 Atome Wasser, wovon es 2 Atome bei + 120° verliert. Das *Kupferoxydsalz* ist hellblau, krystallisirt in durchscheinenden Tafeln, ähnlich denen des Barytsalzes, löst sich in Wasser und Spiritus mit blauer Farbe, und enthält auf jedes Atom Basis 6 Atome Wasser, wovon bei + 120° nur 4 zurückgehalten werden. Das *Silbersalz* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt in blättrigen Krystallen, die 1 Atom Wasser enthalten, schmilzt bei einer gewissen erhöhten Temperatur zu einem farblosen Liquidum und verliert dabei Wasser.

Mercaptan mit Salpetersäure.

Wird Mercaptan mit Salpetersäure, die mit Wasser verdünnt ist, destillirt, so gehen nach Löwig und Weidmann*) mit dem Wasser zwei ölähnliche Flüssigkeiten über, von denen eine auf dem Destillate schwimmt und blutroth ist, und die andere, welche farblos ist, untersinkt. Die erstere ist nichts anderes, als unverändertes Mercaptan, welches sich mit Stickoxyd aus der Salpetersäure verbunden hat. Sie kann nachgemacht werden, wenn man Stickoxydgas in Mercaptan strömen lässt. In der Luft raucht sie und stösst

*) Poggend. Ann. XLIX, p. 323.

rothe Dämpfe aus. Das Gas kann daraus entfernt werden, wenn man sie in den Sonnenschein stellt.

Die schwerere farblose Flüssigkeit ist eine Verbindung von ungewöhnlicher Art. Sie wird in grösster Menge erhalten, wenn man Mercaptan mit weniger Salpetersäure, als zur Zersetzung erforderlich ist, vermischt, die Säure verdünnt hat und das Gemisch gelinde erwärmt. Nach einer Weile fällt die neue Verbindung in Gestalt eines Oels zu Boden. Man lässt die Einwirkung einige Zeit fortdauern. Zu kurze Zeit gibt ein Gemisch von dem neuen Product mit unverändertem Mercaptan, bei zu langer Einwirkung verwandelt sich alles in die vorhin beschriebene Sulfäthylschwefelsäure.

Man vermischt die warme Säure mit Wasser und scheidet das ausgefällte Oel ab, welches man eine Weile in einer Temperatur von + 50° bis 60° erhält, um unzersetztes Mercaptan davon zu verflüchtigen, destillirt es dann mit Wasser und nimmt das Wasser aus dem Destillate mit Chlorcalcium weg. Es hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, öläbnliches Liquidum von unangenehmem, anhaltenden Knoblauchgeruch. Es ist unlöslich in Wasser, kocht bei + 130° bis 140°, geht mit Wasserdämpfen unverändert über, scheint aber einem kleinen Theil nach zersetzt zu werden, wenn es für sich destillirt wird. Löst sich in Alkohol und Aether.

Es wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	31,43	4	31,53
Wasserstoff . .	6,70	10	6,43
Schwefel . . .	41,52	2	41,45
Sauerstoff . . .	20,35	2	20,59

welches der Formel $C^4H^{10}S^2 + \dot{S}$ entspricht, aber, wenn man die Anzahl der Atome verdoppelt, der Formel $C^4H^{10}S^2 + C^4H^{10}S^2O^4$ entsprechen kann. Es kann sein eine Verbindung von Aethylbisulfuret mit 1 Atom Sulfäthylschwefelsäure. L. und W. ziehen die vorhergehende Ansicht vor, weil das Verhalten zu Alkalien nicht mit der letzteren übereinstimmt, und nennen es aus diesem Grunde schwefligsaures Schwefeläthyl.

Wird dieser Körper mit Kalihydrat destillirt, so geht mit dem Wasser ein ölähnlicher Körper über, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung ganz mit Zweifach-Schwefeläthyl, $C^4H^{10}S^2$ (Jahresb. 1844, S. 511) übereinstimmen. Aber was dann mit dem Kali in der Lösung verbunden zurückbleibt, ist eine andere Säure, als Sulfäthylschwefelsäure.

Sättigt man das überschüssige Kali mit Kohlensäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne, so bleibt das Salz der neuen Säure zurück, vermischt mit kohlensaurem Kali, von dem es durch Auflösen in Alkohol geschieden wird. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt ein Kalisalz in Gestalt eines gelben Syrups zurück, der, ein wenig stärker erhitzt, Wasser verliert und ein geschmolzenes Salz zurücklässt, welches beim Erkalten in Nadeln und Blättern anschiesst. Dieses Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	11,00	4	9,98
Wasserstoff . .	2,63	12	2,44
Sauerstoff . .	22,83	7	22,84
Schwefel . . .	25,12	4	26,25
Kali	38,42	2	38,49.

Aus diesem Resultate leiten sie folgende Formel ab: $2\dot{K}\ddot{S} + C^4H^{10}S^2 + \dot{H}$. Nach dieser Ansicht ist die Säure eine gepaarte Schwefelsäure, welche aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Aethylbisulfuret besteht. Durch Hinzufügung von $C^4H^{10}O^2$ in den Paarling würde sie in Sulfäthylschwefelsäure verwandelt werden.

Die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung von Kalihydrat auf schwefligsaures Schwefeläthyl ist ein etwas complicirter Process. Sie nehmen an, dass von 7 Atomen des letzteren gebildet werden 2 Atome von der neuen Säure, 3 Atome Aethylbisulfuret und 2 Atome Aether oder Alkohol. Aber sie haben bei ihren Versuchen diese Aether- oder Alkoholbildung nicht nachgewiesen, und ohne dies ist die Sache keineswegs recht klar. Sie nennen die neue Säure Bisulfäthylschwefelsäure (Doppelt Schwefeläthyl-Schwefelsäure). Das Kalisalz soll mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag geben.

Kopp*) hat mehrere von den in der vorhergehenden Arbeit gemachten Analysen wiederholt und sie richtig gefunden. Leider hat er die Analyse des zuletzt beschriebenen Kalisalzes nicht wiederholt, aber viele von den Analysen der sulfäthylschwefelsauren Salze, wobei seine Resultate gewöhnlich den Formeln näher kommen, wie die von Löwig und Weidmann, wodurch also die Zusammensetzung dieser Verbindungen als bestätigt angesehen werden kann.

Schwefelelayl und dessen Verbindungen.

Eine andere Arbeit von derselben Art, deren Interesse dem der vorhergehenden nicht nachsteht,

*) Annal. der Chemie und Pharmac. XXXV, p. 343.

ist ebenfalls von **Löwig** und **Weidmann** *) ausgeführt worden, aus welcher ich bereits im vorigen Jahresberichte, S. 512, Einiges angeführt habe. Ich will hier aus einer späteren, correcteren Angabe Nachträge liefern. Giesst man unter Vermeidung des Luft-Zutritts auf Schwefelkalium, Ḱ, eine Lösung von Elayl in Alkohol, so färbt sich diese bald hochroth. Das Chlorür zersetzt 1 Atom Schwefelkalium und bildet Chlorkalium und Schwefelelayl, welches sich mit einem anderen Atom Schwefelkalium verbindet zu der hochrothen Lösung, die sich jedoch schwierig von dem Chlorkalium und dem überschüssigen Schwefelkalium trennen lässt. Wird eine Lösung von Ḱ in Alkohol mit Elaylchlorür vermischt und der Einwirkung der Luft überlassen, so wird sie trübe und verliert ihre hochrothe Farbe. Verschiebt man das Filtriren der Flüssigkeit nicht zu lange, so hat man ein schneeweisses Pulver, welches Schwefelelayl ist, aus dem Grunde gefällt, weil, indem sich Ḱ zu K S̈ oxydirt, das Schwefelelayl die Base verliert und niederfällt. Lässt man die Einwirkung der Luft länger fortdauern, so bilden sich durch die Entstehung von Ḱ Niederschläge, welche Schwefel im Ueberschuss enthalten. Dieses weisse Pulver wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,89	2	40,33
Wasserstoff	6,54	4	6,58
Schwefel	53,04	1	53,09.
	99,47.		

Es ist also Elaylsulfuret = C^2H^4S.

*) Poggend. Ann. XLIX, p. 123.

Das Bisulfuret wird aus K̈ erhalten und ist im vorhergehenden Jahresberichte beschrieben worden. Das höchste Sulfuret wird erhalten, wenn man eine Lösung von KS^5 oder KS^5 in Alkohol mit Elaylchlorür vermischt und das Gemisch gegen den Einfluss der Luft verwahrt. Dann entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher wie coagulirtes Albumin zusammenklebt, und die Lösung wird durch K̈ roth von aufgelöstem K̈ $C^4H^{10}S$, aber mit KS^5 farblos. Der Niederschlag ist nach dem Abscheiden, Auswaschen mit Wasser und Trocknen in der Wärme dunkelgelb, glänzend und elastisch wie Kautschuck. Beim Erwärmen gibt er einen erstickenden und die Augen reizenden Geruch, ähnlich dem von HS^5. Etwas über + 100° schmilzt er und fängt wenige Grade darüber an zersetzt zu werden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	12,73	2	12,90
Wasserstoff .	2,14	4	2,11
Schwefel . .	84,82	5	84,99

$= C^2H^4 + 5S$, also proportional dem höchsten Schwefelkalium. Mit K̈ wird der Schwefelgehalt in diesem Praeparat derselbe.

Dieser Körper ist ganz unlöslich in einer kochenden Lösung von Kalihydrat, welches keinen Schwefel daraus auszieht.

Wird er mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man dieselbe Säure welche im vorigen Jahresberichte, S. 513, unter dem Namen Schwefelelaylschwefelsäure beschrieben worden ist. Sie bestimmten in dem so dargestellten Ba-

rytsalze den Gehalt an Schwefel und Baryt, welcher ganz mit ihrer Formel übereinstimmte = $B\ddot{S} + \ddot{S}C^2H^4S^{\frac{1}{2}} + Aq$. Diese empirische Formel ist, wenn sie auch richtig sein mag, im hohen Grade irrationell, aber es ist in der That schwierig eine einigermassen wahrscheinliche daraus zu machen. Nimmt man an, dass darin 2 Atome Schwefelsäure verbunden seien mit einem Paarling, welcher entweder aus $C^4H^8S + 2\ddot{S}$ oder aus $2C^4H^8 + 3\ddot{S}$ besteht, z. B. $2\ddot{S} + (2C^4H^8 + 3\ddot{S})$, so ist wenigstens die Ungereimtheit mit dem halben Atome beseitigt, aber es fehlt uns noch sehr an Erfahrungen, um zu bestimmen, ob eine solche Zusammensetzungsart annehmbar ist.

Chlor und Brom wirken auf die Schwefelelayle ein, sie nehmen dadurch eine grünliche Farbe an und werden metamorphosirt, aber die Producte sind noch nicht genauer studirt worden.

Schwefelelayl-Sulfhydrat (Elaylmercaptan) wird erhalten, wenn man Elaylchlorür zu einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol mischt, wobei Chlorkalium ausgefällt wird. Man destillirt dann einen guten Theil des Alkohols ab, welcher nun Schwefelelayl-Sulfhydrat aufgelöst enthält, eine sehr flüchtige Verbindung, welche noch nicht isolirt worden ist. Ein wenig freier Schwefelwasserstoff kann durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt werden. Wird diese Lösung, nachdem daraus das Schwefelblei abfiltrirt worden ist, zuerst mit Wasser und darauf mit Metallsalzen vermischt, so werden Verbindungen von Schwefelmetall mit Schwefelelayl niedergeschlagen. Eisenoxydulsalze geben einen grünen, Kupferoxydsalze

einen blauen, Bleioxydsalze einen schwefelgelben, in der Luft verwitternden, Silberoxydsalz einen gelben, Quecksilberchlorid einen weissen, und die Chloride von Gold und Platin einen gelben Niederschlag. Wasser fällt das Schwefelelayl-Sulfhydrat nicht aus Alkohol. Der Blei-Niederschlag wurde analysirt, und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	8,71	2	8,16
Wasserstoff .	1,71	4	1,33
Schwefel . .	21,60	2	21,46
Blei	68,05	1	69,04

$= \dot{P}b + C^2H^4S$, und die Wasserstoffverbindung ist dann $\dot{H} + C^2H^4S$.

Der im vorigen Jahresberichte, S. 514, erwähnte Körper, welcher da für $= C^4H^{10}S^4$ gehalten wurde, kann ihrer Ansicht nach eine Zusammensetzung sein von 1 Atom von dieser Verbindung mit 1 Atom Elaylbisulfuretum $= C^2H^4S^2 + \dot{H}C^2H^4S$.

Kartoffelfuselöl.

Ich habe im vorigen Jahresberichte, S. 516, einiger Versuche von Cahours über das Kartoffelfuselöl erwähnt, durch welche dieser Chemiker es wahrscheinlich gemacht hat, dass dieses Gährungsproduct die Natur einer Alkoholart hat. Es besteht aus $C^{10}H^{24}O^2$; wird 1 Atom Wasser davon weggenommen, so entsteht eine Aetherart $= C^{10}H^{22}O$, welche Cahours zwar nicht isolirt hat darstellen können, aber die er mit Schwefelsäure verbunden hat, und worin er den Sauerstoff gegen Brom und Jod auswechseln konnte. Diesen ätherartigen Körper nennt er Ether amylique. Wir können dessen Radical *Amyl* und das

Oxyd *Amyloxyd* nennen. Die Amylschwefelsäure wird dann zweifach schwefelsaures Amyloxyd, analog der Weinschwefelsäure.

Cahours *) hat seine Versuche fortgesetzt und noch einige Amylverbindungen bekannt gemacht, welche mit diesen Ansichten übereinstimmen.

Chloramyl wird erhalten, wenn man Kartoffelfuselöl mit einem gleichen Gewicht Phosphorsuperchlorid vermischt und destillirt. Es wird gewaschen mit alkalihaltigem Wasser, getrocknet mit Chlorcalcium und destillirt im Oelbade. Es ist ein farbloses Liquidum, vollkommen neutral, riecht angenehm gewürzhaft, hat + 102° Kochpunkt, ist unlöslich in Wasser, brennt mit leuchtender, an den Rändern grüner Flamme. Es besteht aus $C^{10}H^{22}Cl$. Längere Zeit der Einwirkung von Chlor im Sonnenschein ausgesetzt, wird es in einen farblosen, öläbnlichen Körper von campherartigem Geruch verwandelt, der aus $C^{10}H^{6}Cl^{18}$ zusammengesetzt gefunden wurde, was ausgedrückt werden kann mit $C^{4}H^{6}Cl^{5} + 6CCl$.

Essigsaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man 1 Th. Kartoffelfuselöl, 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. essigsaures Kali vermischt und destillirt. Das Product wird mit alkalihaltigem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, riecht ätherartig, nicht unähnlich dem Essigäther, kocht bei + 125° und destillirt unverändert über, schwimmt auf dem Wasser, worin es unlöslich ist, löst sich in Alkohol, Aether und Kartoffelfuselöl. Wird durch eine Lösung von

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 193.

Kali in Alkohol zersetzt und gibt essigsaures Kali. Sein Gas hat 4,458 specif. Gewicht, nach der Rechnung 4,475. Besteht aus $C^{10}H^{22}O + C^{4}H^{6}O^{3}$.

Durch Behandlung mit trocknem Chlorgas, bis es bei + 100° aufhört Säure zu bilden, wird es in ein Liquidum verwandelt, welches, auf die angeführte Weise gereinigt, farblos und flüssig ist, angenehm riecht, + 150° verträgt und darüber anfängt zersetzt zu werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus $C^{14}H^{24}Cl^{4}O^{4}$, was $C^{4}H^{6}O^{3} + C^{4}H^{6}Cl^{2} + C^{6}H^{22}O$ entsprechen kann. Im Sonnenschein wirkt das Chlor noch weiter darauf ein, was aber nicht weiter verfolgt worden ist.

Valeriansäure aus demselben.

Dumas und Stass*) haben gezeigt, dass 1 Th. Kartoffelfuselöl mit 10 Th. kalkhaltigen Kalihydrat zusammen allmälig bis zu einer Temperatur von + 170°, die man auch ohne Nachtheil bis auf + 200° steigen lassen kann, erhitzt, Wasserstoffgas entwickelt, verunreinigt durch eine unbedeutende Menge von Kohlenwasserstoffgas. Sobald die Entwickelung von Wasserstoffgas aufgehört hat, ist die anfänglich dabei gelbwerdende Masse wieder weiss. Das Gefäss wird wohl verschlossen, weil sich die Masse sonst leicht entzündet und wie Zunder verglimmt. Wird sie nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, so geht eine bei dieser Einwirkung neu gebildete Säure über, welche Valeriansäure ist. Dumas und Stass haben die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Säure sehr genau untersucht und

*) Annal. de Chem. et de Phys. LXXIII, p. 128.

sie vollkommen mit der natürlichen übereinstimmend gefunden, so dass über ihre Identität kein Zweifel übrig bleibt. Ausserdem haben sie gefunden, das dass Kartoffelfuselöl mit Salpetersäure keine Valeriansäure bildet. Aber wird die saure Flüssigkeit mit Alkali gesättigt und destillirt, so erhält man ein nach Aepfeln riechendes flüchtiges Oel, welches ihnen die Zusammensetzung $C^{10}H^{20}O^{2}$ zu haben schien, ein Aldehyde valerianique. An salpetrigsaures Amyloxyd scheinen sie nicht gedacht zu haben. Ein Gemisch von Amyloxydschwefelsäure und einer Lösung von Kalibichromat scheidet ein ähnliches Oel oder Aldehyd ab, welches sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in Valeriansäure verwandelt.

Cahours*) hat darauf gezeigt, dass diese Säure gebildet wird, wenn man Kartoffelfuselöl auf warmes Platinschwarz tropft, ganz so wie Essigsäure aus Weinalkohol und Ameisensäure aus Holzalkohol gebildet wird.

Apjohn**) hat aus einer Kornbrantweinbrennerei ein Oel erhalten, welches er gereinigt und in Betreff der Eigenschaften und Zusammensetzung ganz mit Kartoffelfuselöl übereinstimmend gefunden hat. Ich muss bemerken, dass Mulder's Analysen des Fuselöls aus Kornbranntwein (Jahresb. 1839, S. 338) nicht mit einer solchen Ansicht übereinstimmen.

Producte der freiwilligen Zerstörung von Pflanzenstoffen. Humin und Huminsäure.

Zu den letzten Producten der freiwilligen Zerstörung organischer Körper gehört eine schwarze oder braune, meistens pulverförmige Masse, der

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXV, p. 202.

**) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 86.

ren Gemisch mit Erde wir Dammerde nennen. Aber dieselbe oder dem Aussehen nach eine gleiche Masse wird auch wohl bei anderen Zerstörungen gebildet, z. B. durch den Einfluss von Säuren, Alkalien, bei einer bis zu einem gewissen Grade getriebenen trocknen Destillation, wobei sie in dem Destillationsgefäss zurückbleibt, sie wird in dem Rus gefunden, u. s. w. Die Versuche, welche über die Natur von solchen Producten angestellt worden sind, weisen aus, dass sie bei aller äusseren Aehnlichkeit nicht dieselben sind. Die meisten sind elektronegativ und verbinden sich mit Alkalien zu leichtlöslichen, nicht krystallisirenden, schwarzen oder äusserst dunkelbraunen Salzen. Aber der Zusammenhang, in welchen diese schwarzen, in Wasser fast unlöslichen Säuren zu einander stehen, ist noch unbekannt. Manche davon haben im Vergleich mit ihrem Sauerstoffgehalt, eine so geringe Sättigungscapacität, dass die Säure z. B. 10, 12 und 14 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis, ein Umstand, der offenbar dafür spricht, dass sie nicht eine so einfache Zusammensetzung haben, um für ein einziges Oxyd von einem zusammengesetzten Radical gehalten werden zu können. Hier kommt uns glücklicherweise die bereits S. 415 angeführte Thiomelansäure zur Erklärung zu Hülfe, nachdem wir deutlich eingesehen haben, dass sie ihre Eigenschaften einer schwachen Säure von einer mit einem schwarzen Körper gepaarten Schwefelsäure hat, deren Sättigungscapacität die der schwarzen Verbindung bestimmt. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, geben sie Veranlassung, bei einem grossen Theil, wenn nicht

bei allen diesen Säuren eine analoge Zusammensetzung zu vermuthen, in welchen jedoch die gepaarte Säure dann eine Säure von einem organischen Radical wäre, z. B. Essigsäure, Ameisensäure. Aber der Beweis der Richtigkeit einer solchen Zusammensetzung wird nicht leicht, wenn uns nicht einmal der Zufall mit einer Thatsache bekannt macht, die uns dabei zu Hülfe kommt. Denn so lange das Radical sowohl der Säure als auch des Paarlings einerlei Bestandtheile haben, kann kein sicheres Urtheil aus dem Resultat der Analyse abgeleitet werden.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 338, Stein's Versuche über einen zu dieser Klasse von Säuren gehörenden Körper an, so wie auch einige allgemeine Resultate aus Versuchen von Mulder, deren Druck damals zu erwarten stand. Eine Abtheilung *) dieser Versuche ist nun publicirt worden, wovon ich hier einen Auszug mittheilen will. Sie behandelt die Säuren, welche aus Zucker durch katalytischen Einfluss von Mineralsäuren in der Wärme gebildet werden, welche im gefaulten und zu Pulver zerfallenen Holz, in Torflagern, in der Ackererde und im Rus enthalten sind, und endlich die, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf Protein gebildet werden. Ich werde sie hier in der Ordnung anführen, wie sie von Mulder vorgetragen worden sind.

Bekanntlich hat Malaguti gefunden, dass sich Zucker beim Kochen mit einer verdünnten Säure

*) Bulletin des Sc. ph. et nat. en Neerlande 1840. p. 1—102.

allmälig färbt und einen schwarzen Niederschlag bildet, der aus einem sauren, in Alkali löslichen, und einem nicht sauren, in Alkali unlöslichen Körper besteht, die aber beide eine gleiche Zusammensetzung haben, nämlich nach Malaguti's Analyse $= C^{30} H^{30} O^{15}$. Schon zeigte die im vorigen Jahresberichte mitgetheilte Analyse von Stein eine Abweichung, und Mulder hat gezeigt, dass hierbei Körper von mehrfacher Art entstehen, abhängig von der ungleichen Concentration der Flüssigkeit, von der Temperatur und der Dauer derselben. Der unlösliche dunkle Körper ist entweder braun oder schwarzbraun. In beiden Fällen löst sich ein Theil davon in Alkali und der andere nicht. Die beiden braunen nennt er Ulmin und Ulminsäure und die beiden schwarzen Humin und Huminsäure. Der Unterschied in ihrer Zusammensetzung ist sehr einfach. Ulmin ist $= C^{40}H^{32}O^{14}$ und die Ulminsäure $= C^{40}H^{28}O^{12}$. Das erstere enthält also die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser mehr, als die letztere. Humin ist $= C^{40}H^{30}O^{15}$ und die Huminsäure $= C^{40}H^{24}O^{12}$, das erstere enthält also die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser mehr als die letztere, welche ausserdem 2 Aequivalente Wasserstoff weniger enthält, als die Ulminsäure.

Ausser diesen entstehen durch die Einwirkung der Säuren noch zwei andere Säuren, nämlich die, welche Peligot (Jahresb. 1840, S. 458) entdeckt und Acide kalisaccharique genannt hat, welcher Name hernach in Acide glucique, Glucinsäure verändert worden ist, und eine neue Säure, welche Mulder Acide apoglycique genannt hat. Ausserdem wird auch ein wenig Amei-

smnsäure gebildet, welche schon von Malaguti beobachtet worden ist; der noch nicht ganz zerstörte Zucker hat dabei die Eigenschaft, zu krystallisiren verloren, er hat die Natur von Caramel angenommen.

Ulmin und *Ulminsäure* werden hauptsächlich gebildet, wenn man Zucker mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei + 80° behandelt, so dass also die Flüssigkeit niemals in's Kochen kommt. Man nimmt z. B. 12 Th. Zucker, 40 Th. Wasser und 1 Th. concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig, setzt braune Flocken ab, deren Menge allmälig zunimmt. Man kann jedoch auch dieselben Producte bekommen, wenn man das Gemisch kurze Zeit kochen lässt. Die ausgefällten Flocken haben nach dem Trocknen bei + 165° folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff . .	65,30	40	65,65
Wasserstoff . .	4,30	32	4,28
Sauerstoff . . .	30,40	14	30,07

Dies ist also ganz die Zusammensetzung des Ulmins. Aber werden diese Flocken mit einer Lösung von Kali behandelt, so zieht dieses Ulminsäure aus, man erhält eine tief schwarzbraune Lösung und Ulmin bleibt zurück, und dieses Ulmin, einer neuen Analyse unterworfen, hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Gemisch von beiden.

Wird das aufgelöste ulminsaure Kali mit Salzsäure gesättigt und ein Ueberschuss von dieser hinzugefügt, so scheidet sich die Säure in braunen, gallertartigen Klumpen aus, und die Flüssigkeit geht farblos durchs Filtrum, aber während des

Auswaschens fängt die Säure an sich in dem reinen Wasser aufzulösen, so dass dieses gelb durchgeht, woraus sie aber durch Zusatz von Säure oder Salzen wieder niederfällt. Es ist schwierig die Säure völlig kalifrei zu bekommen, während Salzsäure und Schwefelsäure leicht auszuwaschen sind. Beim Trocknen gibt sie viel Wasser, aber bei + 140° ist sie trocken; die Temperatur kann dann allmälig bis auf + 170° erhöht werden, dann fängt wieder Wasser an sich zu zeigen, was fortdauert bis zu + 195°, wo kein Wasser mehr kommt, und die Säure wasserfrei ist. Erhöht man die Temperatur weiter, so kommt Essigsäure, deren Entwickelung mit der Erhöhung der Temperatur fortschreitet. (Diese Entwickelung kann möglicherweise eine Folge davon sein, dass die Säure darin eine gepaarte Essigsäure ist, welche von dem Paarling abdestillirt, aber sie kann allerdings auch ein Zersetzungsproduct sein). Die bei + 195° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	68,95	40	68,98
Wasserstoff	4,23	28	3,94
Sauerstoff	26,82	12	27,08

Diese analytischen Versuche würden allein keinen Begriff von der Zusammensetzung der Säure geben können, aber diese wird durch die Analyse der Salze bestätigt.

In kaustischem Ammoniak aufgelöste Ulminsäure verliert nicht leicht ihren ganzen Ammoniakgehalt, und sie enthält nach der Ausfällung mit Säuren noch viel Ammoniak zurück. Fällt man eine Lösung von neutralem ulminsauren Ammoniak

mit Metalloxydsalzen, so ist der Niederschlag immer ein Doppelsalz von Metalloxyd und Ammoniak.

Bei + 140° getrocknetes ulminsaures Ammoniak wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,75	40	64,23
Wasserstoff . .	5,06	36	4,74
Stickstoff . . .	3,97	2	3,72
Sauerstoff . . .	26,22	13	27,31,

$= NH^4 + C^{40} H^{28} O^{12}$. Die Analyse des Doppelsalzes von Ammoniumoxyd und Silberoxyd entsprach ebenfalls der Formel $(NH^4 + C^{40} H^{28} O^{12}) + (\dot{A}g + C^{40} H^{28} O^{12})$, woraus also folgt, dass die wasserfreie Säure $= C^{40} H^{28} O^{12}$ und die wasserhaltige $= 2\dot{H} + C^{40} H^{28} O^{12}$ ist, wiederum isomerisch mit Ulmin. Aber daraus kann auch folgen, dass die wasserhaltige $= \dot{H} + C^{20} H^{14} O^{6}$ ist, und dass das Ammoniaksalz und dessen Doppelsalz mit Silberoxyd Biulmate sind, indem es sehr sonderbar sein würde, wenn das neutrale Ammoniaksalz dieser schwachen Säure bei + 140° seinen ganzen Ammoniakgehalt zurückhielte, da die Ammoniaksalze viel stärkerer Säuren durch eine weniger hohe Temperatur in saure Salze verwandelt werden. Hiermit mag es sich nun verhalten, wie es will. Mulder berechnet die Ulminsäure zu $C^{40} H^{28} O^{12}$ mit 4432,19 Atomgewicht.

Im Allgemeinen ist es nicht leicht, Verbindungen mit dieser Säure in bestimmten Verhältnissen darzustellen. Das Kupferoxydsalz hat die Zusammensetzung, welche nach dem angegebenen Atomgewicht einem neutralen Salz entspricht, aber das Bleisalz enthält 4 und das Barytsalz 2

Atome Basis auf 3 Atome Säure. Ulminsaures Ammoniak, gleichwie die Ulmate im Allgemeinen, verliert das Wasser bei + 140°, wiewohl die Säure das vermuthlich basische Wasser erst über + 170° verliert. Ulminsaures Ammoniak, bis zu + 190° erhitzt, lässt wasserfreie Ulminsäure zurück und gibt über + 195° Essigsäure.

Humin und *Huminsäure*. Bevor wir diese anführen, will ich erst mit einigen Worten der Versuche von Mulder gedenken, welche ausweisen, unter welchen Umständen die eine oder die andere Art hervorgebracht wird. Er hat durch diese Versuche dargelegt, dass ein Gemisch von Zucker, Wasser und Säure beim Kochen im luftleeren Raume keine Spur von Ulmin oder Ulminsäure gibt, wiewohl sie zuletzt anfangen sich zu färben. Aber dies rührt nicht von der Abwesenheit von Sauerstoff her, sondern nur von der Abwesenheit des Drucks; denn, wenn das Kochen in einer Atmosphäre von Stickgas oder Wasserstoffgas geschieht, so erhält man Ulmin und Ulminsäure, während Ameisensäure überdestillirt, aber keine Spur von Humin oder Huminsäure. Es sind also die ersteren die eigentlichen Zersetzungsproducte des katalytischen Einflusses der Säure auf den Zucker. Aber werden diese, nachdem man sie von dem rückständigen Zucker abgeschieden hat, in Berührung mit der Luft mit Säure gekocht, so verwandeln sie sich in Humin und Huminsäure. Die Bildung derselben ist also eine secundäre, welche ohne den Zutritt der Luft nicht stattfindet, ein Umstand, welcher auch ihre, von den vorhergehenden abweichende Zusammensetzung erklärt.

Will man also Humin und Huminsäure darstellen, so muss man auf die Weise operiren, dass die Luft freien und reichlichen Zutritt hat; so dass Ulmin und Ulminsäure gleich von ihrer ersten Bildung an ihre Verwandlung in Humin und Huminsäure erleiden, und hinreichend lange fortfahren, um die Verwandlung zu vollenden. Eine stärkere Säure beschleunigt sie allerdings, aber sie trägt auch dazu bei, die Huminsäure in Humin zu verwandeln, weshalb man am besten thut, das wegkochende Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen.

Bei allem diesen ist es nicht leicht, die Verwandlung bis zu Ende zu bringen, und man erhält mehrentheils Gemenge von beiden. Ist die Verwandlung beendigt, so bleibt eine schwarzbraune Masse zurück, aus welcher die Huminsäure durch eine Lösung von Kalihydrat ausgezogen wird. Das wohl ausgewaschene Humin, welches dann zurückbleibt, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,67	40	64,44
Wasserstoff . .	4,32	30	3,94
Sauerstoff . . .	31,01	15	31,62.

Die abgeschiedene Huminsäure gab mit Ammoniak verbunden ein Salz, welches bei + 140° getrocknet zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,94	40	64,58
Wasserstoff . .	4,53	32	4,22
Stickstoff	—	2	3,74
Sauerstoff . . .	—	13	27,46,

und ihr Silbersalz nach dem Trocknen bei + 100° aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49,05	40	49,36
Wasserstoff . .	3,23	30	3,02
Sauerstoff . . .	24,58	15	24,21
Silberoxyd . .	23,14	1	23,41.

Aber als dieses Salz bei + 140° getrocknet wurde, verlor es 6,83 Proc. Wasser, welches 3 Atomen entspricht. Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Salze im wasserfreien Zustande sind $= NH^4 + C^{40} H^{24} O^{12}$ und $Ag + C^{40} H^{24} O^{12}$, und die Säure im wasserhaltigen Zustande $= 3 \dot{H} + C^{40} H^{26} O^{12}$, wodurch sie isomerisch wird mit Humin.

Ich muss im Uebrigen bemerken, dass die Resultate aller Analysen der huminartigen Körper einen Ueberschuss an Wasserstoff für die Formel ausgewiesen haben, welcher keinem Ueberschuss an Sauerstoff entspricht, der also nicht von Wasser herrühren kann, und in der That stimmen die Analysen besser mit dem berechneten Resultaten überein nach $C^{40} H^{26} O^{12}$ für die Säure und $C^{40} H^{32} O^{15}$ für Humin, auf folgende Weise:

	Humin		Huminsaures Silberoxyd	
	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	40	64,27	40	49,26
Wasserstoff . .	32	4,20	32	3,21
Sauerstoff . .	15	31,53	15	24,17
Silberoxyd . .	—	—	1	23,36.

In Rücksicht auf die Quantität der Stoffe, die man aus einer bestimmten Menge von Zucker erhalten kann, so beträgt sie ungefähr $1/6$ vom Gewicht des Zuckers. Aber was die Quantität der

abzuwendenden Säure für die Einwirkung anbetrifft, so hat sie nur Einfluss auf die Zeit, mit mehr Säure geht die Verwandlung schneller vor sich, aber die Quantität, welche am Ende erhalten wird, ist dieselbe.

Die übrigen $\frac{5}{6}$ von dem Zucker haben die Bildung von Ameisensäure und zwei anderen Säuren, Glucinsäure und Apoglucinsäure, veranlasst. Aber mit diesen verhält es sich so, dass die Glucinsäure aus dem Zucker und die Apoglucinsäure aus der Glucinsäure durch den Einfluss der Luft gebildet wird.

Glucinsäure.

Um diese beiden Säuren zu scheiden, sättigt man die braune Flüssigkeit, welche beim fortgesetzten Kochen keinen braunen Niederschlag mehr geben will, mit kohlensaurem Kalk, so lange sie damit noch aufbraust. Sie wird dabei nicht neutral, sondern sie reagirt auch dann noch sauer. Sie wird filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit Alkohol vermischt, welcher glucinsauren Kalk auflöst mit Zurücklassung von apoglucinsaurem Kalk, in Gestalt eines braunen Magma's. Die Lösung in Alkohol wird mit Thierkohle gekocht, wodurch sie farblos wird. Sie enthält dann zweifach glucinsauren Kalk und Caramel, wenn nicht aller Zucker völlig katalysirt worden wäre. Man verdunstet sie zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Lösung mit Bleiessig, worauf der gewaschene Niederschlag, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, freie Glucinsäure gibt, die, bis zur Syrupdicke verdunstet, nachher in der Luft zu einer weissen Masse eintrocknet, welche sauer schmeckt, sich leicht in Alkohol und Wasser auflöst. In Berührung mit Luft färbt

sich die Lösung beim Kochen allmälig und geht dabei in Apoglucinsäure über, was noch schneller vor sich geht, wenn man die Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt. Concentrirte Säuren verwandeln sie in Humin und Huminsäure, was nicht mit verdünnten Säuren geschieht. Sie verbindet sich mit Basen zu eigenen Salzen, welche meist löslich sind, aber in neutralem Zustande färben sie sich in der Luft und bilden Apoglucinsäure. Mulder hat kein anderes Salz davon studirt als das Kalksalz. Die Glucinsäure zersetzt kohlensaure Kalkerde unter Brausen, aber nicht weiter, als bis sich zweifach glucinsaure Kalkerde gebildet hat. Dieses Salz bildet nach der Verdunstung eine dicke, klebrige Masse, die allmälig krystallisirt und hart wird. Es ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht löslich. Wird die Lösung in Wasser mit so viel reinem Kalkhydrat versetzt, dass es nicht völlig hinreicht, die freie Hälfte der Säure zu sättigen, so löst es sich auf und durch Alkohol wird darauf aus der Lösung neutrales Salz gefällt. Dieses scheidet sich in Gestalt einer farblosen Gallert ab, die in kohlensäurefreier Luft ausgewaschen werden muss, weil sie sonst mit der grössten Leichtigkeit Kohlensäure anzieht, und sich in ein Gemisch von kohlensaurem Kalk und saurem Salz verwandelt, welches der Alkohol dann auflöst und wegführt. Auf Kosten der Luft wird es etwas gelb in Folge der Bildung von Apoglucinat, ist es aber einmal richtig ausgetrocknet, so verändert es sich nicht mehr. Enthält das Wasser, worin man es auflöst, die geringste Spur von Kohlensäure, so bekommt man eine trübe Lösung, ungefähr wie

wenn man Bleiessig mit Wasser verdünnt, worin ein wenig Kohlensäure enthalten ist. Die Auflösung wird gefällt durch Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd, aber nicht durch die neutralen Salze von Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Baryterde. Nach dem Trocknen bei + 100° gab die Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,42	16	38,55
Wasserstoff . .	4,46	22	4,33
Sauerstoff . .	33,90	11	34,67
Kalk	23,22	2	22,45.

Mulder zieht daraus den Schluss, dass die Säure $= C^8 H^{10} O^5$ sei und dass das Salz aus $2\dot{C}a C^8 H^{10} O^5 + \dot{H}$ bestehe.

Peligot, welcher den Niederschlag mit Bleiessig analysirt hat, gab dafür die Formel $\dot{P}b^6 C^{24} H^{30} O^{15}$, was sich auf $2\dot{P}b + C^8 H^{10} O^5$ reducirt und also mit Mulder's Ansicht von der Zusammensetzung der Säure übereinstimmt, und zeigt, dass dieser Niederschlag ein basisches Salz ist, welches eine wahrscheinliche Zusammensetzung hat. Peligot's Analyse hatte 0,4 von 1 Proc. Wasserstoff zuviel gegeben, aber auch einen damit sehr genau correspondirenden Ueberschuss an Sauerstoff, im Verhältniss zu dem Resultat der Rechnung, so dass es klar ist, dass sein Salz Feuchtigkeit enthalten hatte (Vergl. Jahresb. 1840, S. 458).

Mulder erklärt die Bildung der Säure auf folgende Weise: Wenn man abzieht von

2 At. krystallisirt. Rohrzucker $= 24C + 44H + 22O$
7 At. Wasser $= 14H + 7O$,

so bleiben 3 At. Glucinsäure $= 24C + 30H + 15O$.

Die Katalyse des Zuckers kann daher so geschehen, dass von 11 Atomen wasserfreien Rohrzuckers, $C^6H^{10}O^5 \times 11 = 66C + 110H + 55O$ entstehen:

3 Atom Glucinsäure	=	$24C + 30H + 15O$
1 Atom Ulmin . . .	=	$40C + 32H + 14O$
1 Atom Ameisensäure	=	$2C + 2H + 3O$
23 Atome Wasser .	=	$46H + 23O$
		$= 66C + 110H + 55O.$

Die Bildung des Humins und der Apoglucinsäure geschieht hernach durch Einwirkung der Luft und endigt mit 1 Atom Apoglucinsäure und 1 Atom Humin; aber diese Berechnung stimmt nicht recht gut mit der Quantität von Humin oder Ulmin, welche erhalten wird, indem sie danach etwas mehr als zweimal grösser sein müsste, als wie erhalten wird.

Apoglucinsäure.

Die Apoglucinsäure ist in dem gefällten braunen Salz enthalten, welches der Alkohol ungelöst lässt, wenn dadurch der saure glucinsaure Kalk ausgezogen wird. Dieses braune Salz ist etwas mit Gyps vermischt, von dem es leicht durch ein wenig Wasser befreit ist, indem sich darin das Apoglucinat mit Zurücklassung des Gypses auflöst. Die abgegossene Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der gewaschene braune Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die abfiltrirte braune Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Die Apoglucinsäure ist eine schön braune, nicht krystallisirte Masse, die in der Luft nicht feucht wird. Bei der trocknen Destillation wird sie ohne aufzublähen zerstört. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, wo-

durch sie jedoch nicht aus Wasser gefällt wird, und unlöslich in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie zerstört, welche letztere damit Oxalsäure bildet. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und Baryt gibt sie leicht lösliche Salze, deren Auflösung tief roth ist, und welche mit den Salzen von Blei, Silber und Kupfer braune Niederschläge geben, von denen die beiden ersten beim Waschen sich bedeutend wieder auflösen. Die Analysen gaben:

	Bei + 120° getr. Säure.			Bei + 130° getr. Kalksalz.			Bei + 138° getr. Bleisalz.		
	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	54,10	18	54,74	49,87	18	49,90	36,77	18	37,36
Wasserstoff	5,42	22	5,46	4,75	20	4,53	3,10	18	3,06
Sauerstoff	40,48	10	39,80	32,33	9	32,65	21,47	8	21,72
Basis . .	—	—	—	13,05	1	12,92	38,66	1	37,38.

Aus der Analyse des Bleisalzes folgt, dass die Säure = $C^{18}H^{18}O^{8}$ ist und dass die freie Säure 2 und das Kalksalz 1 Atom Wasser enthält.

Aus den Multiplen des Sauerstoffs in der Säure könnte man vermuthen, dass die Apoglucinsäure eine gepaarte Glucinsäure sei, welche dann zusammengesetzt wäre aus $C^{8}H^{10}O^{5} + C^{10}H^{8}O^{3}$, wobei der Paarling aus 2 Atomen Glucinsäure entsteht, die aus der Luft 11 Atome Sauerstoff aufnehmen und 6 Atome Kohlensäure und 6 Atome Wasser abgeben.

Von den apoglucinsauren Salzen ist nur das Kalksalz genauer studirt worden. Es bildet eine amorphe, braune Masse, ist leicht zu pulverisiren, leicht löslich in Wasser mit schön brauner Farbe, wird daraus vollkommen durch Thierkohle gefällt, ist unlöslich in Alkohol. Leitet man Chlor in seine Auflösung in Wasser, so entsteht ein brau-

ner Niederschlag, welcher dem analog zu sein scheint, der durch Behandlung der Huminsäure mit Chlor gebildet wird. Die dabei farblos gewordene Flüssigkeit enthält dann Ameisensäure.

Nachdem Mulder uns auf diese Weise die Producte der Zerstörung des Zuckers kennen gelehrt hat, wendet er die Kenntniss davon zur Vergleichung mit den Producten der Verwesung von Pflanzenstoffen an.

Er schliesst aus seinen Versuchen, dass dabei Ulmin und Ulminsäure gebildet werden, wenn die Luft keinen freien Zutritt hat, und dass sich diese darauf beim Zutritt der Luft in Humin und Huminsäure verwandeln.

Aus einem hellbraunen, losen Torf aus Friesland zog er mit Alkohol alles aus, was dieser von harzartigen Producten aufzulösen vermochte, und dann mit kohlensaurem Alkali alles, was sich in diesem löslich zeigte. Der Ulmin enthaltende Rückstand enthielt ausserdem unzerstörte Pflanzenstoffe, und er war ein Gemisch, welches nicht der Gegenstand einer genaueren Untersuchung werden konnte. Die aus der Natronlösung gefällte Ulminsäure hatte alle Eigenschaften, wie die aus Zucker gebildete, aber sie vertrug nicht mehr als + 140°, sondern fing darüber an gleichzeitig Essigsäure und Wasser zu geben, was mit der Ulminsäure aus Zucker erst über + 195° stattfindet; sie entsprach nach dem Trocknen bei + 140° der Formel $C^{40}H^{36}O^{18}$, d. h. sie enthielt die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser mehr, als die Ulminsäure aus Zucker. Ihr bei + 140° getrocknetes Ammoniaksalz gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	61,43	40	61,35
Wasserstoff .	4,92	40	5,01
Stickstoff . .	3,04	2	3,55
Sauerstoff . .	30,61	15	30,90

$= \dot{N}H^4 + C^{40}H^{28}O^{12} + 2\dot{H}$. Hier haben sich also wieder dieselben 2 Atome Wasser mehr in dem Ammoniaksalz erhalten, als in der Säure enthalten sind. Mulder betrachtet das Salz als ein wasserhaltiges. Inzwischen, da alles seine Ursache hat, so muss auch der Umstand, dass die Torf-Ulminsäure diese 2 Atome Wasser nicht bei einer Temperatur verliert, welche sie nicht in der Zucker-Ulminsäure zurücklässt, und dass die erstere schon bei einer um 55 Grade niedrigeren Temperatur zersetzt wird, als die letztere, auch seine Ursache haben, und nichts liegt dann unserer Vermuthung näher, als dass die Bestandtheile dieses Wassers der Torf-Ulminsäure angehören, welche dann $= C^{40}H^{36}O^{16}$ ist. Das Ammoniumoxydsalz ist dann bei + 140° ebenfalls wasserfrei, gleichwie das von der Zucker-Ulminsäure.

Die Huminsäure aus einem schwarzen Torf aus dem ausgegrabenen Harlemmer See, wurde auf ähnliche Weise erhalten, wie die Ulminsäure aus dem hellbraunen Torf. Sie besass im Aeussern alle Charactere der Huminsäure aus Zucker, aber sie zeigte einen Gehalt an Ammoniak, welcher nach der Auflösung in kohlensaurem Natron und der Ausfällung mit Salzsäure 1 Aequivalent auf 1 Atom Huminsäure betrug. Bis zu + 140° erhitzt gibt sie nur Wasser, darüber geht Ammoniak weg bis zu + 180°, und darüber, beson-

ders bei + 195°, kommt Essigsäure. Bei + 140° getrocknet gab ihre Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	60,13	40	60,28
Wasserstoff .	4,74	38	4,68
Stickstoff .	3,61	2	3,49
Sauerstoff .	31,55	16	31,55.

Mulder berechnet dies zu $NH^4 + C^{40}H^{24}O^{12} + 3\dot{H}$; aber man hat hier, wie bei der vorhergehenden, Ursache, die Bestandtheile von diesem Wasser als der Säure angehörig anzusehen, welche dann $C^{40}H^{30}O^{15}$ sein muss und die Zusammensetzung der Huminsäure hat.

Die verfaulte pulverförmige Masse aus einem alten Weidenstamm (salix alba) gab, nach dem Auslaugen mit Wasser und Alkohol, durch Ausziehen mit kohlensaurem Natron und Fällen der Lösung mit Salzsäure, eine Säure, die gewaschen und bei + 140° getrocknet sich darauf nicht eher als über + 150° veränderte, welche aber bei + 165° mehr Wasser und viele Essigsäure gab.

Die Analyse des bei + 140° getrockneten Ammoniaksalzes entsprach der Formel $NH^4 + C^{40}H^{32}O^{16}$, was die Bestandtheile von 4 Atomen Wasser mehr, als in der Zucker-Ulminsäure, und 1 Atom Wasser mehr, als in der Torf-Huminsäure, voraussetzt.

Als dieser Körper mit Kalihydrat digerirt wurde, entwickelte sich ein wenig Ammoniak, und als er nach 12 Stunden lang fortgesetzter Digestion mit Salzsäure ausgefällt, bei + 140° getrocknet und analysirt wurde, entsprach er der Formel $NH^4 + 2C^{40}H^{30}O^{15}$, d. h. zweifach torfhuminsaurem Ammoniumoxyd.

Wurde er dagegen in kohlensaurem Natron aufgelöst und daraus durch Salzsäure ausgefällt, so fand sich in der gesättigten Flüssigkeit Salmiak, und die gefällte braune, gallertartige Masse fing beim Auswaschen an, sich sehr stark aufzulösen. Getrocknet bei + 140° entsprach die Zusammensetzung der Formel $NH^4 + 2C^{40}H^{28}O^{12}$, was offenbar zweifach ulminsaures Ammoniumoxyd ist.

Hierauf ging Mulder zur Acker- und Garten-Erde über, bei denen es noch schwieriger ist reine Producte zu erhalten. Er kochte sie mit Alkohol und darauf mit Wasser aus, dann wurden die Säuren durch kohlensaures Natron ausgezogen, mit Salzsäure wieder ausgefällt, lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, ungeachtet das Waschen Verlust herbeiführte, getrocknet und wieder mit Alkohol ausgekocht, um die letzten Spuren von Quellsäure und Quellsatzsäure auszuziehen, dann getrocknet bei + 140° und analysirt. Sie waren alle Verbindungen mit Ammoniak. Ich will hier nicht in speciellere Einzelheiten eingehen, sondern nur die Endresultate mittheilen:

Aus Gartenerde eines Obstbaumgartens = $NH^4 + C^{40}H^{40}O^{17}$
Aus derselben nach der Auflösung in Ammoniak u. Verdunstung bis zur Trockne = $2NH^4 + C^{40}H^{24}O^{14}$
Aus Erde eines Küchengartens . . . . = $NH^4 + C^{40}H^{30}O^{15}$
Aus Erde einer Wiese (bei + 195°) . = $2NH^4 + C^{40}H^{28}O^{14}$
Aus Erde eines Eichenwaldes . . . . = $NH^4 + C^{40}H^{34}O^{17}$.

Die Erde von einem Erdäpfellande gab ein Resultat, welches nicht anwendbar war, weil die Verbindung nicht frei von feuerbeständigen Basen erhalten werden konnte, deren Quantität bis auf

$27\frac{1}{2}$ Proc. stieg. Diese natürlichen Ulmate und Humate, besonders die ersteren, unterscheiden sich von den künstlichen dadurch, dass sie in essigsaurem Kali löslich sind, welches die künstlichen nicht auflöst. Die letztere Modification davon, welche deutlich Huminsäure enthält, ist auch darin unlöslich.

Diese Analysen zeigen, dass in der fruchtbaren Erde Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren enthalten sind, die in so fern mit den Ulmin- und Huminsäuren übereinstimmen, dass sie alle 40 Atome Kohlenstoff enthalten, während dagegen ihr Wasserstoff und Sauerstoff variirt, theils in der Proportion, in welcher sie Wasser bilden, theils so, dass entweder Wasserstoff oder Sauerstoff überwiegt. Vielleicht ist die Anzahl dieser Varietäten nicht gross, aber sie ist noch nicht bekannt, und sie wird uns bis zu der Zeit, wo sie uns eine mehr erweiterte Erfahrung kennen gelehrt haben wird, viel grösser erscheinen, als sie es wirklich ist, deshalb, weil vermuthlich in der Ackererde alle Varietäten davon vermischt vorkommen, und daher bei den Analysen scheinbare Resultate veranlassen, die mit 40 Atomen Kohlenstoff übereinstimmen, aber mit unaufhörlichen Veränderungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, je nach ungleichen Verhältnissen in den vermischten Ammoniakverbindungen der Säuren. Es dürfte auch die Frage aufgeworfen werden können, ob nicht in den Fällen, wo 2 Atome Ammoniak mit 40 Atomen Kohlenstoff und dem begleitenden Wasserstoff und Sauerstoff verbunden zu sein scheinen, die Hälfte von diesem Ammoniak

als Stickstoff und Wasserstoff ein Bestandtheil der Säure sein kann?

Huminsäure aus Rus. Bekanntlich hat Braconnot (Jahresb. 1828) aus dem Rus einen sauren Körper ausgezogen, welchen er mit der Humussäure verglich, und welchem er diesen Namen gab. Mulder hat den Rus zuerst mit Wasser und hernach mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht. Die Säure wurde durch Salzsäure ausgefällt, lange gewaschen, ungeachtet sich viel dabei auflöste, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, welcher, ausser huminsaurem Ammoniak, Brandöle auflöste, wonach die trockne Säure vorher roch. Darauf wurde sie bei $+140^{\circ}$ getrocknet. Als sie nun in offener Luft erhitzt wurde, entzündete sie sich und brannte mit leuchtender Flamme. Bei $+210^{\circ}$ gab sie Ammoniak und Naphtalin und wurde dabei zerstört. Bei der Analyse wurde sie nach der Formel $C^{50}H^{48}N^{4}O^{14}$ zusammengesetzt gefunden, was Mulder mit der folgenden Formel ausdrückt: $2NH^{4}+C^{40}H^{24}O^{12}+C^{10}H^{8}$. Das letzte Glied ist 1 Atom Naphtalin. Daraus würde dann folgen, dass sie ein basisches Salz von naphtalin-huminsaurem Ammoniak wäre. Eher ist hier eine Säure $=C^{20}H^{18}O^{6}$ zu vermuthen, von der sich 2 Atome mit 1 Atom Naphtalin verbinden, und welche dann 2 Atome Basis sättigt, in sofern nicht das eine Ammoniak-Acquivalent den Bestandtheilen der Säure angehört, was insofern wahrscheinlich sein kann, als diese Säure, nachdem sie durch kaustisches Kali den Geruch von Ammoniak entwickelt hat, eine neue Portion davon gibt, wenn sie mit einem stärkeren Alkali behandelt wird, indem diese wohl mehr

der Bildung von Ammoniak durch die Einwirkung des Kali's zuzuschreiben ist, als der Austreibung von bereits gebildetem Ammoniak.

Huminsäure aus Protein mit Salzsäure. Im Jahresb. 1840, S. 649, führte ich an, dass das Protein durch starke Salzsäure zuletzt in Humin und Huminsäure verwandelt wird. Sie wurde analysirt und gab huminsaures Ammoniak = $NH^4 C^{40} H^{24} O^{12}$, vollkommen identisch mit dem aus Zucker.

Mulder hat verschiedene interessante Vergleichungen angestellt zwischen dem ungleichen Verhalten dieser Verbindungen, erhalten bei der Behandlung mit stärkeren Säuren, concentrirten Alkalien, Salzen, u. s. w., und er hat Winke gegeben über die Rollen, welche sie vielleicht als Nahrungsstoffe für Pflanzen spielen, in welcher Beziehung ich, um nicht zu weitläufig zu werden, auf die Abhandlung verweisen muss.

Chlorhuminsäure.

Werden Ulmin und Ulminsäure, Humin und Huminsäure in Wasser aufgeschlämmt und lässt man lange anhaltend Chlorgas einströmen, so entwickeln sie Salzsäure, sie verändern ihre Farbe und verwandeln sich in ein rothbraunes Pulver, welches von allen gleich beschaffen ist und von einer chlorhaltigen Säure ausgemacht wird, die sich wenig in Wasser löst. Das Wasser enthält ausser der Salzsäure eine Spur von dieser neuen Säure aufgelöst, aber nichts anderes. Schneller geschieht die Veränderung, wenn man eine Lösung von ulminsaurem oder huminsaurem Kali der Einwirkung von Chlor aussetzt. Die abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Chlorhuminsäure ist dunkelbraun gefärbt, sie gibt aber ein brandgelbes Pulver. Sie ist geruchlos, löslich in Alkohol,

wird nicht daraus durch Wasser gefällt, unlöslich in Aether. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe auf und Wasser fällt aus dieser Lösung braune Flocken.

Verdünnte Alkalien verbinden sich mit der Chlorhuminsäure zu eignen Salzen, die sich mit rothbrauner Farbe auflösen, aber beim Kochen mit concentrirtem kaustischen Kali wird sie zersetzt, und Salzsäure fällt aus der Flüssigkeit hernach Huminsäure.

Die Säure wurde nach dem Trocknen bei + 155° analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	53,41	32	52,75
Wasserstoff .	3,49	24	3,23
Chlor . . .	10,74	2	9,54
Sauerstoff . .	32,36	16	34,48

$= C^{32} H^{24} Cl^{2} O^{16}$. Mulder hat auch die bei + 100° getrocknete Säure analysirt und sie $= \dot{H} + C^{32} H^{24} Cl^{2} O^{16}$ und ihr Barytsalz $= \dot{Ba} + C^{32} H^{24} Cl^{2} O^{16} + \dot{H}$ gefunden.

Mulder bemerkt, dass diese Chlorverbindung nicht durch Auswechselung des Wasserstoffs gegen Chlor gebildet werde, indem darin die relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasser-Atomen beibehalten wird, sondern es findet Wasserzersetzung statt, wobei 2 Atome Chlor und 4 Atome Sauerstoff incorporirt werden, während dagegen 4 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure in die Flüssigkeit übergehen. Folgendes Schema zeigt dieses Verhältniss: $\frac{4}{5}$ von 1 Atom Humin ($= C^{40} H^{30} O^{15}$)

enthalten . . . . $= 32C + 24H + 12O$
hinzukommen . . $=$ $4O + 2Cl$
$= 32C + 24H + 16O + 2Cl.$

Diese Darstellung erhält auch dadurch ein vermehrtes Interesse, dass sie ein annehmbarer Beweis ist, dass diese complexen chlorhaltigen Verbindungen auf etwas anderem beruhen, als auf dem Umstande, dass Chlor an die Stelle des Wasserstoffs tritt und dessen Rolle übernimmt, wie die Metaleptiker meinen.

Wird Chlor in eine Auflösung von torfhuminsaurem Ammoniak geleitet, so erhält man eine analoge, aber tiefer gefärbte Verbindung, die, bei $+ 120^0$ getrocknet, zusammengesetzt gefunden wurde nach der Formel $C^{32} H^{28} Cl^4 O^{18}$, und welche Mulder aus diesem Grunde Bichlorhuminsäure nennt.

Als die, S. 459 aus Obstbaumgartenerde erhaltene Verbindung $NH^4 + C^{40} H^{40} O^{17}$ mit Chlor behandelt wurde, entstand noch eine andere Säure, welche Mulder Sesquichlorhuminsäure nennt, welche aus $C^{64} H^{54} Cl^6 O^{35}$ besteht $= 3H + 2 (C^{32} H^{24} O^{18} Cl^3)$ und in welcher mehr Wasserstoff weggeführt worden ist, als das Chlor ersetzt.

Huminsalpetersäure.

Die vier angeführten Ulmin- und Humin-Körper erleiden auch durch mässig starke Salpetersäure eine Zersetzung, wobei sie ein ganz gleiches Product hervorbringen. Die Salpetersäure wird mit Entwickelung von Stickgas zersetzt, und wird dabei gelinde Wärme angewandt, so ist die Verwandlung in wenig Augenblicken beendigt, und das Ulmin oder Humin hat sich in ein rostrothes Pulver verwandelt. Wird die Einwirkung der Salpetersäure dann noch weiter fortgesetzt,

so verschwindet dieses Pulver allmälig unter heftiger Gasentwickelung, wobei Oxalsäure, salpetersaures Ammoniak und Ameisensäure gebildet werden.

Das rostrothe Pulver hat Mulder Huminsalpetersäure genannt. Es ist schwer verbrennlich, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, röthet Lackmuspapier, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, und wird daraus etwas durch Wasser gefällt. Es verbindet sich mit Alkalien zu Salzen, die sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und mit Metallsalzen gelatinöse, rothbraune Fällungen geben. Concentrirtes Kalihydrat entwickelt damit beim Kochen Ammoniak und darauf fällen Säuren aus dem Kali Huminsäure.

Diese, bei + 120° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,43	48	54,98
Wasserstoff	3,49	38	3,37
Stickstoff	2,98	2	2,67
Sauerstoff	38,10	26	38,98

Das bei + 120° getrocknete und analysirte Ammoniaksalz entsprach der Formel $2NH^4 + C^{48} H^{32} N^2 O^{26}$ und das Bleisalz der Formel $4Pb + C^{48} H^{32} N^2 O^{26}$. Das Ammoniaksalz scheint eine gepaarte Säure auszuweisen, welche 2 Atome Säure enthält, und wenn die Salpetersäure darin nicht mehr als 1 Atom beträgt, so müsste darin vielleicht noch eine eigne gepaarte Säure der Huminsäure enthalten sein, woraus also eine Doppelsäure entsteht. Das Bleisalz ist dann basisch. Mulder glaubt, dass sowohl die Säure als auch

die Salze 2 Atome Wasser enthalten, welches sich nicht austreiben lasse, in so fern bei der dazu erforderlichen Temperatur das Ganze zersetzt wird.

Als Huminsäure mit concentrirter Salpetersäure behandelt und das dabei gebildete braune Pulver untersucht wurde, fand er es bestehend aus 53,71 Kohlenstoff, 3,44 Wasserstoff, 5,02 Stickstoff und 37,83 Sauerstoff; es scheint also 4 Atome Stickstoff enthalten zu haben, aber es ist nicht weiter untersucht worden.

Aus natürlichen Huminarten wurde eine Huminsalpetersäure erhalten, welche diese Zusammensetzung hatte, aber sie war schwerer löslich und widerstand einer längeren Einwirkung der Salpetersäure besser, als die aus dem Humin, welches aus Zucker bereitet worden war.

Im Uebrigen hat Mulder gezeigt, dass etwas concentrirte Säuren das Ulmin und die Ulminsäure, wenn sie in der Wärme damit behandelt werden, in Humin und Huminsäure verwandeln, und dass diese, wenn die Behandlung noch weiter fortgesetzt wird, sich in einen ganz unlöslichen schwarzen Körper verändern, unter Entwickelung von Ameisensäure.

Derselbe Körper wird auch durch Erhitzung mit Kalihydrat, die aber nicht bis zum anfangenden Schmelzen geschehen darf, erhalten. Er ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,94	34	70,99
Wasserstoff	4,50	26	4,43
Sauerstoff	24,56	9	24,58

$= C^{34}H^{26}O^{9}$. Er ist schwer verbrennlich. Chlor wirkt nicht darauf ein. Salpetersäure wirkt sehr

schwierig darauf ein, wobei ein wenig Humussalpetersäure gebildet wird. Mulder hat die Einwirkung von Kalihydrat bei steigender Temperatur fortgesetzt und dabei schwarze Körper von $C^{34}H^{20}O^{6}$ und $C^{34}H^{14}O^{5}$ erhalten, woraus es sich ergibt, dass Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten unaufhörlich abnehmen.

Mulder hat durch diese schöne Arbeit ein neues Feld für Untersuchungen eröffnet, welches von der grössten Wichtigkeit ist, sowohl weil es noch wenig bearbeitet gewesen ist, als auch weil dieser Gegenstand tief in den rationellen Ackerbau eingreifend zu werden verspricht. Je schwieriger der Gegenstand aufzuklären ist und viele und ausdauernde Arbeit erfordert, während sogenannte brillante Resultate, welche der Eitelkeit eines wissenschaftlichen Glückjägers schmeicheln könnten, dabei nicht in Aussicht stehen, um so mehr ist der Wissenschaftsmann zu schätzen, welcher ohne andere Motive, als tiefe Einsicht in die Forderungen der Wissenschaft, sich einer so mühsamen Arbeit unterzieht, und keine Beschwerde scheut, das Resultat zur Klarheit zu bringen. Viel bleibt noch übrig, vielleicht noch das Meiste, es wird verwickelt und langsam in der Ausführung, aber die Resultate werden wichtig und die Wissenschaft dankbar dafür werden.

Schwarze huminartige Säure aus Sägespänen mit Kalihydrat.

Peligot*) hat ein Paar Verbindungen von derselben Art studirt, welche erhalten werden, wenn man Sägespäne mit Kalihydrat in einer erhöhten Temperatur behandelt. Dabei werden Verbindungen erhalten, welche der Ulminsäure und

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 208.

Huminsäure entsprechen, die aber eine andere Zusammensetzung haben, und welche wir bis auf Weiteres Holzulminsäure und Holzhuminsäure nennen wollen. Peligot hat der ersteren keinen Namen gegeben und die letztere Acide ulmique genannt.

Die *Holzulminsäure* wird erhalten, wenn man mit Wasser schwach angefeuchtete Sägespäne mit ihrer halben Gewichtsmenge Kalihydrats vermischt und unter beständig fortgesetztem Umrühren bis zu einer Temperatur erhitzt, welche noch nicht anfängt, das Holz braun zu brennen. Wird die erkaltete Masse dann mit Wasser übergossen, so erhält man eine braungefärbte Auflösung, während viele Sägespäne unverändert zurückbleiben. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine gelbe, flockige Säure, welche Holzulminsäure ist, und wird die filtrirte Lösung destillirt, so enthält das Destillat Ameisensäure.

Die gefällte Säure ist braungelb, sie ist aber in Betreff ihrer Eigenschaften nicht genauer studirt worden, weil Peligot es für möglich gehalten hat, dass sie ein gemischter Körper sein könnte. Er fand sie bestehend aus 65,8 Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff und 28,9 Sauerstoff. Sie enthält also mehr Wasserstoff, wie die Zucker-Ulminsäure.

Die *Holzhuminsäure* wird erhalten, wenn man gleiche Theile Kalihydrat und Sägespäne unter beständigem Umrühren in einem geräumigen Metallgefäss erhitzt. Die Masse erweicht und bläht sich stark auf; die Erhitzung wird fortgesetzt, bis das Aufblähen nachgelassen hat, und es ist besser damit so lange fortzufahren, dass die Hu-

minsäure in dem Kali anfängt zersetzt zu werden, um recht sicher zu werden, dass keine Ulminsäure darin übrig geblieben ist.

Die Masse wird dann mit Wasser ausgezogen. Die Lösung ist schwarzbraun und gibt mit Salzsäure einen schwarzen Niederschlag, der nach vollständigem Auswaschen die Holzulminsäure ist. In ihrem Verhalten zu Alkalien und Metalloxyden ist sie der Zucker-Huminsäure ähnlich, aber sie hat eine andere Zusammensetzung und ist einem guten Theil nach löslich in Alkohol. Peligot hat mit der bei + 120° getrockneten Säure 6 wohl übereinstimmende Analysen angestellt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72,3	27	72,3
Wasserstoff	6,0	28	6,1
Sauerstoff	21,7	6	21,6

Als der Gehalt an Basis in dem Kali und Silbersalze bestimmt wurde, fand er sie den Formeln $\dot{K} + C^{27}H^{28}O^{6}$ und $\dot{Ag} + C^{27}H^{28}O^{6}$ entsprechend.

Wurde die Bereitung so vorgenommen, dass die Behandlung des Kali's und der Sägespäne in einem Destillationsgefässe über 5 Pfund eingegossenen und im beständigen Kochen erhaltenen Quecksilbers geschah, so lange noch etwas Flüssiges überging, so befand sich in der Vorlage, ausser Wasser, Holzspiritus. Der ganze Rückstand war in Wasser löslich, die gefällte Huminsäure enthielt Brandöl, und in der ausgefällten Flüssigkeit war Ameisensäure und Oxalsäure enthalten.

Naphta. Pelletier und Walter*) haben die Naphta von Amiano untersucht. In dem Zustande, wie sie im Handel vorkömmt, hat sie 0,84 specif. Gewicht, fängt bei + 130° an zu kochen, und besteht aus 86,77 Kohlenstoff und 13,17 Wasserstoff. Sie ist ein Gemisch von mehreren Oelen, die eine fast gleiche Zusammensetzung, aber ein verschiedenes specif. Gewicht in Gasform, ein verschiedenes Atomgewicht und einen sehr verschiedenen Kochpunkt haben, die bei der Destillation mit einander vermischt werden, und welche gleichzeitig Paraffin aufgelöst enthalten, welches bei vorsichtiger Destillation der Oele am Ende derselben in Gestalt einer Butter übergeht, aus der es abgeschieden und gereinigt werden kann.

Wird die Naphta destillirt, bis der Kochpunkt auf + 270° gestiegen ist, und wird das überdestillirte Product noch mehrere Male rectificirt auf die Weise, dass bei jeder Rectification nur 1/3 aufgesammelt wird, so erhält man zuletzt ein Oel, dessen Kochpunkt + 85° ist und bis auf + 88° steigt. Es ist farblos, leichtflüssig, hat 3,3 specif. Gewicht in Gasform und besteht aus 86,1 Kohlenstoff und 13,8 Wasserstoff.

Aus den Rückständen, die bei dieser Destillationsweise erhalten werden, kann man durch neue fractionirte Destillationen Oele von immer höheren Kochpunkten erhalten.

Kochpunkt	Spec. Gewicht in Gasform	Kohlenstoff	Wasserstoff
100° bis 115°	3,7	86,5	13,4
115° — 120°	3,8	85,8	13,4
120° — 130°	3,9	87,0	13,3
140° — 145°	4,1	86,7	13,4.

*) Journ. de Pharmac., XXV, p. 549.

Bei der Analyse der Oele, welche einen noch höheren Kochpunkt hatten, war das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ungefähr nach denselben Zahlen.

Sie behandelten darauf diese Oele mit Schwefelsäure, die sich damit roth färbte und farblose Oele abschied, welche sich bei erneuerter Behandlung mit Schwefelsäure nicht weiter mehr veränderten, worauf sie über wasserfreie Phosphorsäure destillirt wurden. Ihre Verhältnisse waren folgende:

Kochpunkt	Spec. Gewicht in Gasform	Kohlenstoff	Wasserstoff
90°	3,42	86,5	13,8
115°	4,0	85,7	14,6
165° bis 170°	4,9	86,5	13,4
190°	5,3	86,7	13,2
190° — 220°	6,0	87,2	13,5.

Oele von höheren Kochpunkten wurden nicht frei von Paraffin betrachtet. Sie glauben, dass diese Oele Gemische seien von drei verschiedenen, welche sie Naphta, Naphtén und Naphtól nennen.

Die *Naphta*, oder das Oel, welches + 90° Kochpunkt hat, ist dem Oel ganz ähnlich, welches bei + 85° bis + 88° kocht und welches nicht mit Schwefelsäure behandelt worden ist. Sie vermuthen, dass dieses letztere ein flüchtigeres Oel enthalte, welches mit Schwefelsäure verbindbar ist, und dessen Vorhandensein die Ursache des niedrigeren Kochpunkts wäre.

Dieses Oel wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus 86,8 Kohlenstoff und 13,2 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C^{14}H^{26}$. Wenn diese 40 Volumina in der Verbindung sich zu 10 verdichtet haben, so ist das berechnete

specif. Gewicht = 3,39. Man dürfte dann mit allem Grund annehmen können, dass die Naphta durch Destillation nicht völlig von Naphten zu befreien sei, dessen Vorhandensein den Kochpunkt von + 88° auf + 90° erhöht und das specif. Gewicht von 3,39 zu 3,42 verändert.

Die Naphta wird in der Wärme durch concentrirte Schwefelsäure zerstört. Mit wasserfreier Schwefelsäure geht die Heftigkeit der Reaction bis zur Entzündung. Durch Salpetersäure wird sie äusserst schwierig zersetzt, und erfordert dazu, dass man sie damit mehrere Tage hindurch im Destillationsgefässe kocht, wobei das Ueberdestillirende immer wieder zurückgegossen wird. Dabei wird eine Säure erhalten, die sich Laurent's Ampelinsäure sehr ähnlich verhält. Die Naphta absorbirt Chlor in der Wärme und sie verwandelt sich dadurch in einen schwerflüssigen, gelben, ölartigen Körper, welcher schwierig verbrennt mit dem Geruch nach Salzsäure und Meerrettig, bei der trocknen Destillation zersetzt wird, unlöslich in Wasser ist und sich weder mit Säuren noch Alkalien verbindet. Er wird eben so schwierig von Salpetersäure angegriffen, und scheint dabei dieselbe Säure hervorzubringen, wie die Harznaphta. Er gibt dieselbe Art von Verbindung mit Brom in gelinder Wärme, aber er löst Jod nur auf, welches aus einer gesättigten warmen Auflösung beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Inzwischen kann sowohl die Jod- als auch die Brom-Verbindung erhalten werden, wenn man die Chlorverbindung mit Jodkalium oder Bromkalium behandelt, die dann Jod oder

Brom gegen Chlor auswechseln. Die Verbindungen sind der mit Chlor vollkommen ähnlich.

Das *Naphtén* kocht bei + 115° und ist weniger leichtflüssig wie die vorhergehende Naphta, der es in Betreff seiner übrigen chemischen Verhältnisse ähnlich ist. Seine Zusammensetzung ist = 85,7 Kohlenstoff und 14,6 Wasserstoff, was die Zusammensetzung $C^{16}H^{32}$ andeutet, condensirt von 48 Volumen auf 12, entsprechend dem specif. Gewicht von 3,92.

Ausserdem wurde versucht das Naphtén mit Fluor zu verbinden, aber es hat kein fluorhaltiges Product geliefert.

Das *Naphtol* kocht bei + 190° und besteht aus 86,7 Kohlenstoff und 13,2 Wasserstoff, was sich der Formel $C^{24}H^{44}$ nähert, deren berechnetes specif. Gewicht = 5,6 ist. Es bringt mit Salpetersäure ausser der vorhin erwähnten Säure eine harzartige Substanz hervor.

Diese Versuche sind ganz verdienstvoll aber doch nicht recht befriedigend, weil zur Scheidung der ungleich flüchtigen Oele zu wenig geschehen ist. Es ist ganz unmöglich, dass ein einziges von ihnen unvermischt sein sollte, und die Uebereinstimmung zwischen Zusammensetzung und specif. Gewicht ist also künstlich, dadurch dass man die Atomanzahl vermehrt hat, bis sie einigermaassen mit dem durch Versuche gefundenen specif. Gawicht übereinstimmte. Es scheint mir nicht wahrscheinlich, dass Oele von so ähnlichen Eigenschaften eine so grosse Verschiedenheit in der Atomzusammensetzung haben sollten, wie $C^{14}H^{26}$, $C^{16}H^{32}$ und $C^{24}H^{44}$. Es ist im Gegentheil wahrscheinlich dass diese Oele entwe-

der einerlei Zusammensetzung haben, aber als polymerische Modificationen verschieden sind, oder auch, was die Versuche besser zu unterstützen scheinen, dass sie dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, oder $1\frac{1}{2}$, 2 oder sonst eine vielfache Anzahl von Kohlenstoffatomen auf jedes Atom, mit Hinzufügung oder Abziehung von 1, 2, 3 u. s. w. Wasserstoff-Aequivalenten für jedes Atom, von der der nächsten Verbindung, welche, wenn sie nicht geschieden werden können, sondern vermischt analysirt werden, scheinbar solche Formeln geben, wie die vorhergehenden.

Pelletier und Walter haben die rothe Schwefelsäure-Verbindung nicht untersucht, welche sich beim Schütteln der rohen Naphta abscheidet. Plantamour hat gefunden, dass beim Verdünnen der rothen Säure sich eine Portion Oel daraus abscheidet, von dem noch mehr frei wird, wenn man die Säure mit Kalk sättigt, wobei man in die Lösung ein Kalksalz bekömmt, welches in grossen schönen Krystallen anschiesst, und eine gepaarte Schwefelsäure enthält. Er hat bei genauerer Untersuchung dieses Salzes gefunden, dass es dieselben Säuren enthält, welche aus Naphtalin erhalten werden, welches hier also ihre Bildung veranlasst hat; die Einwirkung der Schwefelsäure hat vielleicht hauptsächlich darin bestanden, aus dem Petroleum das Naphtalin abzuscheiden.

Honigsteinsäure u. ihre Metamorphosen.

Wöhler*) hat Untersuchungen über die Honigsteinsäure und ihre Metamorphosen in Verbin-

*) Götting. gelehrte Anzeigen, 11 und 14 Jan. 1841, und hernach ausführlicher in den Annal. der Chem. und Pharmac. XXXVII, p. 263.

dung mit Ammoniak angestellt. Er hat vorgeschlagen, die Säure *Mellithsäure* (μέλι, Honig und λίθος, Stein) zu nennen.

In Rücksicht auf die Ausziehung der Säure aus Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak bemerkt er, dass kohlensaures Ammoniak, auch im grossen Ueberschuss und in der Wärme angewandt, nicht den ganzen Gehalt der Säure auszieht, sondern dass die zurückbleibende Thonerde, welche auch nach dem Trocknen kohlensaures Ammoniak zurückhält und welche noch nicht den ganzen Gehalt ihrer Säure abgegeben hat, mit Salpetersäure eine Lösung gibt, die concentrirt und einige Tage lang der Ruhe überlassen, kleine, theils farblose, theils gelbliche, in Wasser unlösliche Krystalle absetzt, welche die Krystallform und die Zusammensetzung des Honigsteins haben $= \ddot{A}l + 3C^4O^3 + 18\dot{H}$. Das mellithsaure Ammoniak verwandelt sich beim Verdunsten in saures Salz, und die Thonerde, welche darin enthalten war, bleibt dann in dem sauren Salz gelöst und fällt hernach mit dem Blei- und mit dem Silbersalze nieder, so dass man aus diesen eine Säure bekömmt, die Thonerde enthält und leichter krystallisirt wie die reine. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, setzt man zu der sauren Lösung, aus welcher das kohlensaure Ammoniak weggekocht worden ist, ein wenig kaustisches Ammoniak, welches die Thonerde ausfällt, filtrirt, verdunstet und krystallisirt das Salz mehrere Male um. Das saure Salz ist viel leichter löslich als das neutrale, und mischt man zu der concentrirten Lösung des ersteren Ammoniak so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma.

Aus dem Ammoniaksalz wird die Säure durch Blei- oder Silbersalz gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wird sie mit Schwefelwasserstoff und aus dem Silberniederschlage mit Salzsäure, welche letztere sich von der Millithsäure abdunsten lässt, abgeschieden. Die Mellithsäure krystallisirt erst aus einer concentrirten Lösung zu einer aus feinen Krystallnadeln zusammengewebten, seideglänzenden Masse. Sie schmeckt scharf sauer, schmilzt beim Erhitzen, brennt mit leuchtender russender Flamme, verbreitet dabei einen aromatischen Geruch und lässt viele Kohle zurück, welche sich hernach ohne Rückstand verbrennen lässt. Bei der trocknen Destillation wird ein kleiner Theil sublimirt, aber der grösste Theil zerstört. Die Säure verträgt + 200°, ohne Wasser zu verlieren. Sie wurde analysirt und aus $\dot{H} + C^4H^3$ zusammengesetzt gefunden. Der Wassergehalt beträgt 15,66 Proc.

Das Salz, welches aus einer Lösung von mellithsaurem Kali durch Salpetersäure gefällt wird, und welches früher für zweifach mellithsaures Kali gehalten wurde, enthält Salpetersäure und ist eine Verbindung in einem bestimmten Verhältnisse von zweifach mellithsaurem Kali und salpetersaurem Kali $= \dot{K}\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{K}\bar{M}l^2 + 10\dot{H}$. Von diesen Wasseratomen gehen 6 bei + 150° verloren, und 4 lassen sich nicht abscheiden, weil sie das basische Wasser für das zweite Atom Mellithsäure in dem sauren Kalisalze sind. Dieses Salz krystallisirt in unsymmetrischen, 6seitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prisma's gerade aufgesetzten Zuschärfung.

Das eigentliche zweifach mellithsaure Kali,

aus der reinen Säure mit Kali dargestellt, ist leichter löslich als das vorhergehende Salz, und krystallisirt in grossen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen, mit Abstumpfungen der Endkanten. In gelinder Wärme verliert es Wasser, und wird dabei milchweiss. Bei + 180° verliert es 17,93 Proc. Wasser. Es besteht aus $\dot{K}\,\overline{Ml} + \dot{H}\,\overline{Ml} + 4\dot{H}$, welche letzteren beim Erhitzen weggehen.

Das mellithsaure Ammoniak verliert bei + 150° Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in zwei stickstoffhaltige organische Verbindungen, von denen eine in Wasser unlöslich ist und den Namen *Paramid* erhalten hat, und die andere, in Wasser lösliche, ein saures Ammoniaksalz ist von einer neuen Säure, welche *Euchronsäure* genannt worden ist (von εὔχροος, von schöner Farbe). Diese Metamorphose geschieht am besten in einer offenen Schale, die in ein Oelbad gestellt wird, dessen Temperatur über + 150° geht aber nicht bis + 160° steigt, weil über + 160° auch jene Producte anfangen zersetzt zu werden. Das Salz muss dabei fleissig umgerührt werden; nach beendigter Verwandlung ist es in ein blassgelbes Pulver umgeändert. Wöhler erhitzte eine concentrirte Auflösung von zweifach mellithsaurem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu + 200°, aber er fand das Salz darin unverändert.

Paramid.

Das *Paramid* bleibt ungelöst, wenn das metamorphosirte gelbe Salz in kaltem Wasser aufgelöst und damit gewaschen wird, so lange das durchgehende Lackmuspapier röthet. Es ist dann eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene

Substanz, die in der Luft allmälig gelb wird, hat weder Geruch noch Geschmack, riecht angefeuchtet wie feuchter Thon, sieht mit Wasser angerührt wie ein Thonbrei aus. Ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser. Gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung aus welcher es durch Wasser gefällt wird. Verträgt + 200° ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust. In stärkerer Hitze wird es verkohlt, es entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, theils in Gestalt einer halbgeschmolzenen tief grünen Masse, theils in schwefelgelben Krystallen, welche sehr bitter schmecken, und von welchen es kaum möglich ist, das Paramid zu befreien, wenn sie bei seiner ersten Bildung entstanden waren. Bei anhaltendem mehrtägigem Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu + 200°, löst es sich auf, indem es dabei in zweifach mellithsaures Ammoniak verwandelt wird, ohne dass sich in dem letzteren Falle etwas anders zugleich bildet. Das Paramid wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,48	51,37	51,65	8	50,916
Wasserstoff	1,54	1,93	1,49	2	1,039
Stickstoff				2	14,740
Sauerstoff				4	33,305

Der Stickstoffgehalt verhielt sich in Gasform zu dem Gehalt an Kohlensäuregas = 1 : 8. Bei dieser Analyse kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass der Wasserstoffgehalt um $1/2$ Proc. vom Gewicht des Paramids und darüber grösser ist, als die Rechnung voraussetzt, was

Wöhler jedoch nur von einem Beobachtungsfehler abhängig betrachtet, weil sonst bei + 200° nicht bloss zweifach mellithsaures Ammoniak gebildet werden könnte, was aber wirklich geschieht, und wozu es nöthig wird, dass sich 1 Atom Paramid mit den Bestandtheilen von 2 Atomen Wasser verbindet. Beim Kochen mit Wasser ohne Druck entsteht zugleich saures euchronsaures Ammoniak.

Wird das Paramid mit Kalihydrat übergossen, so quillt es auf, wird voluminös, flockig und dann in aufgegossenem Wasser löslich. Diese Lösung ist im ersten Augenblicke eine Verbindung des Paramids mit dem Kali, aus welcher das Paramid durch Säuren ausgefällt werden kann; lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so wird sie ammoniakalisch, und enthält anfangs eingemischtes euchronsaures und hernach nur mellithsaures Kali, so dass sie dann nicht mehr durch Säuren gefällt wird.

Es wird auch von Ammoniak aufgelöst, ist aber dieses überschüssig, so bildet sich leicht euchronsaures Ammoniak. Um auszumitteln, ob die Zusammensetzung des Paramids vielleicht = $C^8 N^2 O^5 + \dot{H}$ sein könnte, löste Wöhler das Paramid in kaustischem Ammoniak, wobei er mehr Paramid anwandte, als das Ammoniak auflösen konnte, fällte diese Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, welches einen schleimigen Niederschlag gab, der nach dem Waschen und Trocknen gelbe Stücke bildete, in welchen nach dem Trocknen bei + 150° durch die Analyse 55,01 Proc. Silberoxyd gefunden wurden, und Kohlenstoff und Wasserstoff in dem damit ver-

bundenen Paramid = 51,22 und 1,81 Proc. (also ist auch hier derselbe Wasserstoff-Ueberschuss, wie bei der Analyse des freien Paramids), woraus es klar wurde, dass das Paramid bei der Verbindung mit Silberoxyd kein Wasser abgegeben hatte. Wenn die Silberoxyd-Verbindung erhitzt wurde, so ging bis zu + 200° kein Wasser daraus weg, aber die Masse wurde braun und verlor Ammoniak. Beim Glühen gab sie hernach ein schwarzes Gemenge von Kohle und Silber, es entwickelte sich dabei Cyanwasserstoffsäure, aber es konnte dabei durchaus keine Wasser-Entwickelung bemerkt werden.

Diese letzteren Versuche zeigen, dass das Paramid eine andere chemische Natur hat, als man vielleicht aus dem Namen Amid folgern könnte (der nur einen amidartigen Körper andeuten soll). Es ist nämlich ein elektronegativer Körper, der sich mit Salzbasen, mit Kali, Ammoniak und Silberoxyd, verbinden lässt, aus denen es mit Säuren abgeschieden werden kann, wiewohl seine Zusammensetzung von so veränderlicher Beschaffenheit ist, dass er unter Bildung von Ammoniak leicht in Euchronsäure und darauf in Mellithsäure übergeht. Der constante Ueberschuss von Wasserstoff in der elementaren Analyse muss nicht übersehen werden und seine Zusammensetzung dürfte noch nicht als definitiv entschieden zu betrachten sein, so lange die Herkunft dieses Ueberschusses nicht genügend erklärt worden ist.

Euchronsäure.

Euchronsäure. Wird die Flüssigkeit, welche, bei der Behandlung der Producte der Metamorphose des zweifach mellithsauren Ammoniaks von dem Paramid abgelaufen ist, verdunstet, so setzt

sie weisse, kaum krystallinische Rinden von zweifach euchronsaurem Ammoniak ab. Dieses Salz ist wenig und nur schwer löslich in kaltem Wasser und reagirt stark sauer. Die Säure wird daraus erhalten, wenn man eine kochend gesättigte Lösung davon mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt. Beim Erkalten fängt die Säure an, in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers niederzufallen und die völlig erkaltete Lösung enthält davon nur noch sehr wenig. Bei sehr langsamer Erkaltung kann sie in kleinen, kurzen, geschoben vierseitigen, meistens hemitropisch zusammengewachsenen Krystallen, erhalten werden. Die Säure schmeckt wie saures weinsaures Kali, reagirt stark sauer, verliert Wasser in der Wärme und wird undurchsichtig, ohne dass die Krystalle zerfallen. Zuweilen bildet sie grössere, gelbliche Krystalle, die eine andere Form zu haben scheinen, aber diese enthalten dann stets Ammoniak. Bei + 200° verliert die Säure alles das Wasser, was darin nicht basisches ist, 10,49 Proc. oder 2 Atome ausmachend. Darauf verträgt sie + 280° ohne verändert zu werden. Darüber schmilzt sie, bläht sich auf, gibt Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat. Von Wasser wird sie beim Kochen nicht verändert, selbst nicht wenn Salzsäure oder Salpetersäure zugesetzt wird. Wird sie aber mit einer kleinen Quantität Wasser bis zu + 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, so löst sie sich vollkommen auf und ist in dreifach melithsaures Ammoniak verwandelt.

Die bei + 200° getrocknete Euchronsäure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	48,32	12	47,79
Stickstoff . .	10,98	2	9,23
Sauerstoff . .	27,93	6	31,26
Wasser . .	12,77	2	11,72

$= \dot{H}^2 + C^{12}N^2O^6$, Atomgewicht $= 1694,29$. Sie kann auch $\dot{H} + C^{12}H^2N^2O^7$ sein. Mit dieser Analyse stimmt auch die des Silbersalzes überein $= \dot{A}g^2 + C^{12}N^2O^6$, aber auf eine Weise, die es nicht ganz sicher macht, ob die Säure $= C^{12}N^2O^6$ oder $C^{12}H^2N^2O^7$ ist. Denn das Silbersalz enthält 1 Atom Wasser, welches erst bei $+ 200^0$ abgeschieden werden kann. Wöhler zieht jedoch die erstere Formel vor, wiewohl sie das erste bekannte Beispiel von einer Säure vorstellen würde, welche 6 Atome Sauerstoff enthielte und welche in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis aufnähme.

Von den euchronsauren Salzen sind folgende untersucht worden:

Das *Ammoniaksalz*, getrocknet bei $+ 200^0$ (also zweifach euchronsaures) und durch Verbrennung analysirt, wurde nach der Formel $\dot{N}H^4 + C^{12}N^2O^6 + \dot{H} = \dot{N}H^4 + C^{12}H^2N^2O^7$ zusammengesetzt gefunden. Aber wenn dieses Salz ein saures ist, so muss es als eine Verbindung von 1 Atom neutralem Salz mit 1 Atom wasserhaltiger Säure betrachtet werden $(2\dot{N}H^4 + C^{12}N^2O^6) + (2\dot{H} + C^{12}N^2O^6)$, was in einfachen Atomen geben würde $= 24C + 12H + 8N + 16O$, die durch 2 dividirt $= C^{12}H^6N^4O^8$, oder 2 Aequivalente Wasserstoff zu wenig geben. Die Formel kann nicht recht gut mit einer andern in Einklang ge-

bracht werden als mit $NH^4 + C^{12}H^2N^2O^7$, als wasserfreies Salz, da wohl nicht zu vermuthen ist, dass sich 1 Atom Krystallwasser nicht vor + 200° von dem Salze entfernen lassen sollte.

Das *Bleioxydsalz* wurde durch Vermischung einer kochenden Lösung der Euchronsäure mit einer verdünnten Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten. Das Salz setzte sich beim Erkalten in gelben mikroscopischen Krystallen ab, die ein lebhaft gelb gefärbtes Pulver bildeten. Die Mutterlauge setzte beim Kochen ein weisses Pulver von mellithsaurem Bleioxyd ab. Bei der Analyse des getrockneten Salzes wurde es eben so zusammengesetzt gefunden, wie das Ammoniaksalz, nämlich entweder $\dot{P}b + C^{12}N^2O^6 + \dot{H}$ oder $\dot{P}b + C^{12}H^2N^2O^7$.

Das *Silberoxydsalz*, bereitet auf dieselbe Weise mit salpetersaurem Silberoxyd, löst sich in der warmen Flüssigkeit auf und setzt sich beim Erkalten ab, oder es kann auf einmal ausgefällt werden, wenn man mehr zusetzt, in beiden Fällen bildet es ein schwefelgelbes, schweres Pulver. Es löst sich nicht in Ammoniak auf, aber es verwandelt sich damit in einen schleimigen, weissen, noch silberhaltigen Körper, der durchs Filtrum geht. Dieses Salz hatte nach dem Trocknen bei + 150° die Zusammensetzung $= \dot{A}g^2 + C^{12}H^2N^2O^7$, aber es verlor bei + 200° noch 1 Atom Wasser, was Wöhler veranlasste, dieses als Krystallwasser zu betrachten und anzunehmen, dass die Säure keinen Wasserstoff und nur 6 At. Sauerstoff enthalte.

Bei der Verwandlung der Euchronsäure in

Wasser bei + 200° in Mellithsäure und Ammoniak, werden nach der einen Ansicht 3 und nach der anderen 2 Atome Wasser aufgenommen, um 1 Aequivalent Ammoniak und 3 Atome Mellithsäure hervorzubringen.

Euchron. Wird blankes metallisches Zink in eine Lösung der Euchronsäure gestellt, so schlägt sich auf seiner Oberfläche ein tief blauer Körper nieder, der in einer kochenden Lösung so tief gefärbt wird, dass er schwarz aussieht, mit einem Stich ins Kupferrothe, wie Indigo. Diese Reaction ist so empfindlich, dass die kleinste Quantität Euchronsäure auf dem Zink einen sichtbaren blauen Ueberzug bildet. Der blaue Körper sitzt so fest an dem Metalle, dass er sich nicht mechanisch ablösen lässt, man muss das Zink zu diesem Zweck einige Augenblicke in verdünnte Salzsäure tauchen, worauf er in Gestalt einer schwarzen Masse davon abfällt, die nach der Einwirkung der Säure kein Zinkoxyd enthält. Er oxydirt sich in der Luft sehr schnell zu Euchronsäure und wird dabei weiss. Dies geschieht bei der geringsten Erwärmung augenblicklich, selbst auf Papier. Dieser Körper ist *Euchron* genannt worden. Als was er eigentlich betrachtet werden muss, konnte wegen Mangels an Material für die Fortsetzung der Untersuchung nicht bestimmt werden. Er kann einer von folgenden dreien sein: 1) das Radical der Säure, entstanden durch Reduction mit Zink; 2) ein niedrigerer Oxydationsgrad der Säure, euchronige Säure, und 3) eine Verbindung mit einer dem Radical der so entstandenen neuen Säure hinzugefügten Quantität von Wasserstoff, welcher durch den Sauerstoff

der Luft wieder in Wasser verwandelt wird. Die beiden letzteren Ansichten haben grössere Wahrscheinlichkeit für sich, denn er ist eine schwache Säure, die sich mit kaustischem Kali, Natron und Ammoniak verbindet zu Salzen, deren Auflösung die prachtvollste und reichste Purpurfarbe hat, die an Schönheit die des übermangansauren Kali's übertrifft, welche aber nicht von Dauer ist, indem die Euchronsäure beim Zutritt der Luft so augenblicklich wiedergebildet wird, dass man kaum mehr als die Lösung aus einem Gefäss in ein anderes zu giessen braucht, um sie farblos zu erhalten.

Die Verbindung dieses Körpers mit Eisenoxydul wird erhalten, wenn man euchronsaures Alkali mit einem aufgelösten Eisenoxydulsalz vermischt. Sie ist ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von ausgezeichneter Schönheit; aber sie verträgt nicht das Waschen, weil sie in der Luft rostgelb und in basisches euchronsaures Eisenoxyd verwandelt wird. Er löst sich ohne Farbe in Salzsäure, und weder die Salze von Manganoxydul noch die von Zinnoxydul veranlassen keine Bildung.

Dieser Körper wird auch auf hydroëlektrischem Wege am — Leiter gebildet, wenn man eine Lösung von euchronsaurem Ammoniak durch den elektrischen Strom sich zersetzen lässt, wobei die Flüssigkeit von dem neugebildeten Salze purpurfarben wird; aber die Säure allein in Auflösung veranlasst die Bildung desselben nicht.

Wöhler hat auch einige Angaben über die grünen und gelben Producte mitgetheilt, welche bei der trocknen Destillation des mellithsauren

Ammoniaks gebildet werden, die ich hier übergehe, weil er keine bestimmte Resultate daraus herleiten konnte, und er mir ausserdem privatim mitgetheilt hat, dass er diese höchst interessante Untersuchung fortzusetzen beabsichtige, so bald er neue Quantitäten von Honigstein erhalten habe.

Producte der trocknen Destillation. Holzspiritus.

Ueber den Holzspiritus und die denselben begleitenden flüchtigen Stoffe ist von Weidmann*) und Schweitzer eine weitläufige Arbeit ausgeführt worden, welche allerdings sehr reich an Resultaten ist, die aber in Betreff der Analysen und der davon hergeleiteten Formeln der Wiederholung und Bestätigung zu bedürfen scheint.

Wird Kalihydrat in wasserfreiem Holzspiritus aufgelöst, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich braun, und nach einer Weile setzt sich ein gelblicher Niederschlag von kohlensaurem Kali ab, gefärbt durch eine in Wasser unlösliche Substanz. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit milchig, und es sondert sich allmälig ein braunes Oel auf der Oberfläche ab.

Diese Reaction hat der Holzspiritus nicht gemein mit dem Wein-Alkohol.

Lässt man Kalium sich in wasserfreiem Holzalkohol oxydiren, so lange eine neue Portion Kalium noch eine Wasserstoffgas-Entwickelung veranlasst, wozu es zuletzt der Mitwirkung von gelinder Wärme bedarf, so wird er schwerflüssig, gefärbt und erstarrt darauf beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, aus welcher man durch vorsichtige Erhitzung den noch zurückgebliebenen Holzalkohol austreibt. Wird diese Masse in vie-

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 135, 293.

lem Wasser gelöst und destillirt, so geht Holzalkohol über und die Flüssigkeit enthält dann Kali, wenig gefärbt durch die früher angeführten Zersetzungsproducte.

Dagegen fanden sie die krystallinische Verbindung bei der Verbrennungs-Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	21,73	4	23,85
Wasserstoff .	6,21	14	6,81
Sauerstoff . .	25,96	3	23,37
Kali . . .	46,10	1	45,97

$= \dot{K}C^2H^6O + C^2H^8O^2$. Sie ist eine Verbindung von 1 Atom Methyloxyd-Kali mit 1 Atom Holzalkohol, welcher in höherer Temperatur verflüchtigt werden kann mit Beibehaltung des Methyloxyd-Kali's.

Ist die Analyse richtig, so ist diese Ansicht falsch, und ist die Ansicht richtig, so hätte man eine solche Analyse nicht bekannt machen sollen, weil die Formel 2,12 Proc. Kohlenstoff und 0,6 Proc. Wasserstoff mehr voraussetzt, als gefunden worden sind.

Bekanntlich wird der Holzspiritus von einer problematischen Flüssigkeit begleitet, welche Reichenbach Mesit, L. Gmelin Lignon und Weidmann und Schweitzer Xylit genannt haben (Jahresb. 1840, S. 575). Diese ist der Gegenstand einer weiteren Untersuchung der letzteren Chemiker gewesen. Sie behaupten, dass Xylit und Mesit verschiedene Flüssigkeiten seien, und beweisen dieses mit Analysen. Der Xylit ist etwas, von dem man nicht recht weiss, wie er erhälten wird, und erhält man ihn nicht so einigermassen

rein von Fabrikanten, so steht es in weitem Felde, ob seine Bereitung glücken werde. Sie hatten einen solchen Xylit erhalten, welcher nur Mesit enthielt. Sie rectificirten ihn erst so oft, bis das Uebergehende durch Wasser nicht mehr milchig wurde, und das, was sie für reinen Xylit halten, wurde auf folgende Weise gewonnen: Das Destillat wurde auf feingeriebenes Chlorcalcium gegossen, welches darin aufquoll und sich mit einer Portion davon verband, ohne darin gelöst zu werden. Durch Destillation der aufgequollenen, von dem flüssigen Theil getrennten Chlorcalcium-Verbindung im Wasserbade wurde reiner wasserfreier Xylit erhalten. Seine Eigenschaften werden auf folgende Weise angegeben: Er ist ein farbloses Liquidum von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, kocht bei + 61°,5, hat 2,177 specif. Gewicht in Gasform. Das Liquidum hat 0,816 specif. Gewicht; aber die Temperatur ist nicht angegeben worden. Er lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, was nicht der Fall ist mit Mesit. Es wurden 11 Analysen angestellt, welche der Formel $C^6H^{12}O^{2\frac{1}{2}}$ entsprechend betrachtet wurden. Ausser dass diese Formel einen Atombruch hat, zeigt sich bei einer Vergleichung der Analysen, welche ich anzuführen für überflüssig halte, weil sie unter einander oft um mehr, als um 1 Proc. sowohl von Kohlenstoff als auch von Wasserstoff und um eben so viel von der Formel abweichen, dass 9 derselben ungefähr ½ Proc. Wasserstoff mehr geben, als die Berechnung voraussetzt, ohne dass bei der Analyse ein damit correspondirender Ueberschuss von 4 Proc. Sauerstoff erhalten wurde.

Der Mesit dagegen, welchen sie Mesitèn nennen, besteht nach ihrer Analyse aus $C^6 H^{12} O^3$; aber bei diesen Analysen kommt es ihnen nicht so genau darauf an, dass Kohlenstoff und Wasserstoff um ½ Proc. oder darüber von dem Resultat der Rechnung abweichen.

Der Xylit gab bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Aldehyd, aus welchem Aldehydammoniak dargestellt werden konnte. Dieses Product liegt wieder gänzlich in der Reihe der Metamorphosen des Weinalkohols.

Xylit, über eine Lösung von Kalihydrat cohobirt, bis das Destillat anfing milchig zu werden, gab ein Destillat, welches nach der Sättigung mit Chlorcalcium bei der Destillation anfänglich Xylit gab, und hernach Holzalkohol, der von dem Chlorcalcium zurückgehalten worden war. Die alkalische Flüssigkeit enthielt essigsaures Kali.

Wird Xylit mit reinem pulverisirtem Kalihydrat in kleinen Portionen nach einander vermischt, so entsteht in dem Liquidum ein blättriges Salz, wobei Holzalkohol in der Flüssigkeit frei wird. Sobald ein gewisses Quantum von diesem Salz entstanden ist, wird es gesammelt und mit wasserfreiem Xylit gewaschen, aber geschützt gegen Luft und Feuchtigkeit. Dann wird es im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet eine Masse von zarten, silberglänzenden Blättern, die zerfliesslich sind, sich in Wein- und Holzalkohol lösen, und deren Lösung in Wasser beim Verdunsten essigsaures Kali giebt, als welches sie sich aber nicht vorher bei der Analyse ausweisen. Sie bestanden aus $3K + C^{18} H^{30} O^7$, was so gedeutet wird, dass darin eine

neue Säure, Xylitsäure, oder unteressige Säure enthalten ist, welche aus $C^4 H^6 O^{1\frac{1}{2}}$ besteht, und dass sich 3 K $C^4 H^6 O^{1\frac{1}{2}}$ mit 1 Atom Xylit = $C^6 H^{12} O^{2\frac{1}{2}}$ verbunden haben. Das Resultat der Analyse unterscheidet sich von dem der Rechnung um 0,27 Proc. Kohlenstoff zu wenig und um 0,28 Proc. Wasserstoff und 0,87 Proc. Kali zu viel.

Wird der Xylit mit einer Auflösung von Kalihydrat in etwas grösserem Verhältnisse, als zur Bildung von xylitsaurem Kali nöthig ist, behandelt und destillirt, so erhält man in dem Destillat ein Oel welches unter + 80° kocht, dessen Kochpunkt aber allmälig auf + 100° steigt. Das Oel besteht aus 62,58 Kohlenstoff, 10,86 Wasserstoff und 26,56 Sauerstoff = $C^6 H^{12} O^2$. Dieses nennen sie *Mesit* und halten es für den Prototyp von Reichenbach's Mesit. Es ist farblos und leichtflüssig, riecht angenehm ätherartig, schmeckt brennend, hat im ganz reinen Zustande seinen Kochpunkt etwas über + 70°. Ist etwas löslich in Wasser.

Mit noch mehr Kalihydrat wird ein anderes Oel erhalten, welches sie *Xylitnaphta* nennen, und welches aus 66,61 Kohlenstoff, 11,15 Wasserstoff und 22,24 Sauerstoff besteht = $C^6 H^{12} O^{1\frac{1}{2}}$. Es ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, die nach Pfeffermünze riecht, bei + 110° kocht, auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist.

Mit grossem Ueberschuss an Kali wird *Xylitöl* erhalten, welches aus 80,47 Kohlenstoff, 10,42 Wasserstoff und 9,11 Sauerstoff besteht = $C^{12} H^{18} O$. Es ist ein farbloses oder gelbliches Oel, schwimmt auf Wasser und löst sich darin nicht auf, löst

sich aber in Alkohol, Holzspiritus und Aether. Sein Kochpunkt liegt über + 200°.

Bei allen diesen Zersetzungen bildet sich ausser dem Oel ein Harz, welches sie Xylitharz nennen. Es ist braun, in der Kälte hart, weich bei + 20°, schmilzt unter + 100°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzspiritus und Aether, verbindet sich nicht mit Alkalien und besteht aus 80,00 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 10,14 Sauerstoff = $C^8H^{12}O$ oder $C^{24}H^{36}O^3$.

Dieses Harz wird auch gebildet, wenn man Mesit durch Kali in Xylitnaphta und diese auf gleiche Weise in Xylitöl verwandelt. Das letztere wird auch durch Kali verharzt, aber es gibt ein davon verschiedenes Harz.

Kalium entwickelt aus Xylit kein Gas, und wenn die Einwirkung so weit beendigt ist, dass Kalium sich nicht mehr verändert, so hat man eine schwarzbraune Masse, die mit Wasser eine braune Lösung gibt, auf welcher ein schwarzbraunes Oel abgeschieden ist. Das Oel lässt beim Destilliren Xylitharz zurück und gibt ein gelbes Oel, vermischt mit ihrem Mesit, und ein weniger flüchtiges Oel, Xylitöl, dessen Kochpunkt allmälig auf + 200° steigt. Die alkalische Flüssigkeit ist braun von aufgelöstem Harz und enthält zugleich essigsaures Kali.

Sie stellen die chemische Natur dieser Oele durch folgende Formeln dar:

Xylitnaphta = $C^2H^6O + C^4H^6O^{\frac{1}{2}}$, 1At. Methyloxyd u. 1At. Acetyloxydul.
Mesit . . . = $C^2H^6O + C^4H^6O$, 1At. Methyloxyd u. 1At. Acetyloxyd.
Xylit . . . = $C^2H^6O + C^4H^6O^{1\frac{1}{2}}$, 1At. Methyloxyd u. 1At. Hylitsäure.
Mesitén . . = $C^2H^6O + C^4H^6O^2$, 1At. Methyloxyd u. 1At. acetylige Säure.

Das Xylitharz könnte Acetyloxydul oder ein damit polymerischer Körper sein.

Methol. In einer späteren Abhandlung*) haben Weidmann und Schweitzer diese Versuche fortgesetzt. Sie fanden, dass essigsaures Methyloxyd mit Kalium eine analoge Verbindung des Kali's mit Xylitsäure oder unteracetyliger Säure hervorbringt, welche bereits beim essigsauren Aethyloxyd, S. 425, angeführt worden ist. Darauf folgen Untersuchungen über die Einwirkungen, welche Kalium und Schwefelsäure auf Mesitén ausüben, welche Schwefelsäure auf Xylit, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz hervorbringt, und zuletzt folgt eine Untersuchung des Methol's. Ich habe bereits im Jahresb. 1840, S. 577, die Angaben dieser beiden Chemiker über diesen Körper angeführt, von allem diesem ist nun nichts mehr richtig. Das Methol wird nicht aus Holzalkohol erhalten, wie da angegeben worden ist, sondern aus Xylit, der mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt wird, und es besteht nicht, wie angegeben worden ist, aus $C^{20}H^{30}O$, sondern aus 89,13 Kohlenstoff und 10,87 Wasserstoff = $C^{12}H^{18}$. Wird das Methol lange mit Schwefelsäure geschüttelt, so verbinden sie sich allmälig, aber es entwickelt sich schweflige Säure und die Masse schwärzt sich. Sie trennen sich in der Ruhe, und man muss deshalb die Einwirkung mehrere Tage fortgehen lassen. Zuletzt scheidet man sie durch Wasser, wobei sich ein braunes Oel auf der Oberfläche ansammelt, welches bei der Destillation unverändertes Methol liefert und ein Harz zurücklässt, welches aus $C^{24}H^{32}O$ bestehen soll. Die saure Flüssigkeit enthält eine

*) Poggend. Ann. L, p. 265.

gepaarte Schwefelsäure, die Metholschwefelsäure, welche mit Kalkerde ein in Wasser leicht lösliches Salz bildet, das, bei + 90° getrocknet, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,45	12	38,44
Wasserstoff . .	4,90	18	4,70
Schwefelsäure .	41,52	2	41,96
Kalkerde . . .	16,02	1	14,90,

$= \dot{C}a\ddot{S} + C^{12}H^{18}\ddot{S}$ oder $\dot{C}a\ddot{S} + C^{12}H^{18}O\ddot{S}$ oder $\dot{C}a\dddot{S} + C^{12}H^{18} + \dot{H}$.

Kohlensaures Methyloxyd.

Dumas und Peligot*) haben Verbindungen von kohlensaurem Methyloxyd mit kohlensauren Salzen entdeckt. Löst man wasserfreie Baryterde in wasserfreiem Holzalkohol, und leitet in die Lösung trocknes Kohlensäuregas, so entsteht ein perlmutterglänzender Niederschlag, der eine Doppelverbindung von 1 At. kohlensaurem Methyloxyd und 1 At. kohlensaurer Baryterde ist $= \dot{B}a\ddot{C} + Me\ddot{C}$, von der sie die Analyse mitgetheilt haben. Sie ist in Wasser löslich, aber sehr bald fängt Kohlensäure an unter Brausen wegzugehen und kohlensaure Baryterde niederzufallen, worauf man in der Lösung Holzalkohol findet. Sie ist unlöslich in Holzalkohol.

Sie haben ferner eine Verbindung von Kohlensulfid mit Methyloxyd und Sauerstoffbasen entdeckt**), analog der von Zeise entdeckten Xanthogensäure. Löst man Kalihydrat in wasserfreiem Holz-Alkohol und vermischt darauf die Lösung mit Schwefelkohlenstoff, so schiesst daraus Kali-Methyloxyd-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 3.
**) A. a. O. p. 13.

Sulfocarbonat in seideglänzenden Krystallen reim an, die zufolge der Analyse zusammengesetzt sind aus $\dot{K}\acute{\acute{C}}' + Me\acute{\acute{C}}$. Die Lösung dieses Salzes gibt durch doppelte Zersetzung Verbindungen mit anderen Basen. Die Bleioxydverbindung wurde analysirt, die Analyse stimmt gerade nicht sehr gut, aber sie lässt doch keinen Zweifel übrig, dass die Verbindung $\dot{P}b\acute{\acute{C}} + \dot{M}e\acute{\acute{C}}$ ist.

Methyloxydverbindungen mit kalkhaltigem Kalihydrat.

Dumas und Stass *) haben die Dämpfe von Methyloxyd, essigsaurem Methyloxyd und Methylchlorür durch gelinde erhitztes, kalkhaltiges Kalihydrat geleitet und gefunden, dass Methyloxyd ameisensaures Kali und Wasserstoffgas, essigsaures Methyloxyd ein Gemisch von essigsaurem und ameisensaurem Kali und Wasserstoffgas, und Methylchlorür ameisensaures oder kohlensaures Kali, Wasserstoffgas und Chlorkalium gibt. Da Aethylchlorür ölbildendes Gas und Chlorkalium gibt, so hatten sie eine damit correspondirende Metamorphose vermuthet, welche das von Dumas vergeblich aufgesuchte Methylengas hervorbringen sollte, was jedoch auch jetzt nicht erhalten werden konnte.

Aceton.

Dumas und Stass **) haben ferner das Aceton derselben Reaction unterworfen. Es gab Kohlenwasserstoffgas und kohlensaures Kali, aber nicht die Säure, welche nach ihrer Berechnung aus $C^6 H^8 O^4$ bestehen sollte, daher sie das Aceton als wirklich verschieden von den Alkoholarten betrachten (vergl. S. 423).

---

*) A. a. O. LXXIII, p. 157.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 149.

Löwig und **Weidmann** *) haben das Verhalten des Acetons zu Kali und Kalium untersucht. Legt man Stücke von trocknem Kalihydrat in eine anfangs abgekühlte Flasche, giesst Aceton darauf, so dass es nicht über dem Kali steht, lässt sie 8 Tage lang zusammen stehen, giesst das Liquidum ab und vermischt es mit Wasser, so scheidet es sich, indem sich eine braune ölartige Flüssigkeit auf der Oberfläche ansammelt. Wird diese mit Wasser wohl ausgewaschen und mit Wasser destillirt, so lange die Wasserdämpfe noch flüchtiges Oel mitführen, was eine lange fortgesetzte Destillation erfordert, so erhält man mit dem Wasser ein Oel, welches alle Eigenschaften des Xylitöls und dessen Zusammensetzung hat, nämlich $C^{12}H^{18}O$, und in der Retorte bleibt mit dem Wasser ein Harz zurück, welches identisch mit dem Xylitharz ist und dessen Zusammensetzung hat $= C^8H^{12}O$. Die alkalische Flüssigkeit enthält, ausser übrig gebliebenem Aceton, Holzalkohol und essigsaures Kali. Gegen Kalium verhält sich Aceton ganz so wie Xylit. Sie glauben daher, dass das Aceton nicht zu der Klasse der Alkoholarten gehöre, sondern sie betrachten es als $C^2H^6O + C^4H^6O$, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom Methyloxyd und 1 Atom Acetyloxyd. Sonderbar genug scheinen diese interessanten Reactionen bei ihnen keine Ahnung über die Natur des problematischen Xylits erregt zu haben.

Kakodyl.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 526, der höchst wichtigen Versuche von **Bunsen** über die Kakodyl-Verbindungen; diese Versuche sind

*) Poggend. Annal. L, p. 299.

weiter fortgesetzt worden *), mit Resultaten, die unsere Kenntnisse über diesen merkwürdigen Körper vervollständigen, durch dessen Geschichte die organische Zusammensetzung ein ganz unerwartetes Licht gewinnt.

Es ist Bunsen geglückt das Kakodyl reducirt und in isolirter Gestalt darzustellen. Er hatte gefunden, dass Chlorkakodyl beim Erhitzen über Quecksilber Quecksilberchlorür hervorbrachte, und versuchte deshalb die Wirkung von Zinn darauf. Es löste sich bei gelinder Erhitzung darin auf, und fuhr darauf fort sich mit einer solchen Heftigkeit darin aufzulösen, dass es abgekühlt werden musste, und zuletzt wurde alles beim Erkalten zu einer dicken Masse. Bunsen vermuthete nun, entweder Zinnchlorür und flüssiges Kakodyl, oder wenigstens ein Doppelchlorür von Zinn und Kakodyl, durchfeuchtet mit Kakodyl erhalten zu haben, und es entstand die Frage, das Kakodyl abzuscheiden.

Die Schwierigkeiten, mit welchen man bei diesen Versuchen zu kämpfen hat, sind mit denen bei gewöhnlichen Versuchen nicht zu vergleichen. Bei diesen kann man mit dem frei operiren, was man in den Händen hat, beim Kakodyl aber verhält sich dies nicht so. Der geringste Zutritt von Luft setzt es in Brand, das Praeparat wird zerstört und der Untersuchende setzt Gesundheit und Leben auf's Spiel. Diese Schwie-

*) Privatim mitgetheilt. Die im vorigen Jahresb. mitgetheilten Resultate sind im Verlauf des Jahrs in den Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVII, p. 1 — 57 ausführlicher beschrieben worden.

rigkeiten hat Bunsen auf eben so sinnreiche als beharrliche Weise zu vermeiden verstanden, aber es liegt ausserhalb der Grenzen dieses Berichts, die Vorrichtungen dabei näher anzugeben.

Seine ersten Versuche bestanden darin, dass er in einem besonders dazu erfundenen Destillations-Apparate das Chlorkakodyl mit Zink behandelte, welches sich ebenfalls ohne alle Gasentwickelung darin auflöste, und das Kakodyl von der gesättigten Verbindung abdestillirte, worauf er es aufs Neue mit Zink behandelte und rectificirte, um die letzten Spuren von Zink daraus wegzunehmen. Aber dabei zeigte sich, dass der Kochpunkt des Kakodyls allmälig von unter + 100° bis auf 200° stieg, bevor alles Liquidum übergegangen war. Er fractionirte jetzt das Destillat in 3 Portionen, von denen die erste alles das enthielt, was vor und bei + 100° überging, die zweite was von + 100° bis + 170°, und die dritte, was von + 170° bis + 200° überging. Diese Destillate wurden für sich analysirt. Alle enthielten 4 Atome Kohlenstoff und 12 Atome Wasserstoff, aber in dem, welches zwischen + 90° und + 100° übergegangen war, wurden auf C^4H^{12} nur $1\frac{1}{2}$ Atome Arsenik, in dem, was von + 100° bis + 170° übergegangen war, $1\frac{2}{3}$, und in dem, was von + 170° bis + 200° übergegangen war, 2,45 Atome Arsenik gefunden. Dabei zeigte sich also, dass das Kakodyl die Eigenschaft der flüchtigen Oele theilt, beim Erhitzen seine Bestandtheile umzusetzen, wobei Verbindungen von ungleicher Flüchtigkeit entstehen, die in dem Maasse weniger flüchtig werden, als der Arsenikgehalt darin zunimmt. Da diese Verbindungen nur in

bestimmten Verhältnissen stattfinden können, so lässt sich vermuthen, dass sie $2C^4H^{12} + As$ und $C^4H^{12}As^2$ sein müssen, vermischt mit unzersetztem Kakodyl, $C^4H^{12}As$, an deren Trennung durch blosse Destillation nicht zu denken ist.

Es war nun Aufgabe, das Kakodyl ohne Einwirkung von höherer Temperatur abzuscheiden, und dies glückte ganz einfach durch Zusatz von kochendem Wasser, in welchem sich das Zinksalz löste unter Abscheidung des Kakodyls, welches nach vollkommener Abscheidung des Chlors folgende Eigenschaften besitzt:

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, leichtflüssig wie eine Aetherart, riecht ganz wie Alkarsin, lässt sich in sauerstoffgasfreier Luft unverändert mit Wasser überdestilliren, aber für sich wird es bei der Destillation auf die vorhin erwähnte Weise zersetzt. Es hat in Gasform 7,1 specif. Gewicht, nach der Rechnung ist es 7,28 (Jahresb. 1841, S. 533), schiesst bei — 6 in grossen Krystallen an, die schief abgestumpfte quadratische Prismen sind (das Kakodyloxyd erstarrt erst bei — 23° und bildet kleine, seideglänzende Schuppen). Der kleinste Tropfen Kakodyl entzündet sich augenblicklich in der Luft. Ein geringer Zutritt von Sauerstoff oxydirt es zuerst zu Oxyd (Alkarsin) und darauf zu Säure (Alkargen). Bunsen glaubt, dass man allen Grund zu vermuthen habe, dass das rohe Oxyd, so wie es bei der Bereitung zuerst erhalten wird, eine kleine Menge Kakodyl aufgelöst enthalte, welches die Ursache der Eigenschaft des Alkarsins wäre, in der Luft zu rauchen und sich zu entzünden, und dass der nicht selbst entzündliche

Körper, welcher entsteht, wenn Alkarsin einem sparsamen Zutritt der Luft nur wenig ausgesetzt gewesen und diese kleine Portion Kakodyl in Oxyd übergegangen ist; das reine Kakodyloxyd sei (dieser Körper ist im Jahresb. 1841, S. 533 beschrieben worden), eine Vermuthung, die mir so gut wie Gewissheit zu sein scheint. Mit Schwefel verbindet sich das Kakodyl direct zu $\acute{K}k$, wenn gleiche Atome von beiden in Berührung kommen. Diese Verbindung ist flüssig und hat die Eigenschaft des Schwefelkakodyls, Salze zu bilden, mit Sauerstoffsäuren unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff und mit Metalloxydsalzen unter Ausfällung von Schwefelmetall. Mit mehr Schwefel bildet sich ein höheres, krystallisirendes Sulfuretum. Das Kakodyl verbindet sich mit Chlor zu Chlorkakodyl, und beim Schütteln mit Sublimatlösung bekömmt man die bekannte Verbindung $\acute{K}k + Hg€l^2$, unter Abscheidung von $Hg€l$; aus dieser Verbindung erhält man dann die Haloidverbindungen des Kakodyls. Die Zusammensetzung des Kakodyls ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	22,30	4	23,15
Wasserstoff	5,48	12	5,67
Arsenik	71,29	2	71,18
	99,07.		

Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass dieser Körper das Radical in den Kakodylverbindungen ist, dass $Kk = C^4H^{12}As^2$, mit einem Atomgewicht von 1320,714, und dass diese 18 Volumen in Gasform bei der Verbindung eine solche Condensirung erlitten haben, dass C^4H^{12} 2 Volumen

einnimmt und dass 2 Vol. As und 2 Vol. C^4H^{12} nachher 4 Vol. einnehmen, oder dass 1 Vol. As und 1 Vol. C^4H^{12} sich zu 2 Vol. Kakodylgas verbunden haben, alles mit gewöhnlichen Verhältnissen übereinstimmend. Woraus also zu folgen scheint, dass $C^4H^{12}As$ ein Doppelatom ausdrückt.

Bunsen hat ferner gefunden, dass das Kakodyl mit anderen Basen Doppelsalze bildet. Er hat bis auf Weiteres die Chlordoppelsalze untersucht, von welchen ein grosser Theil in Wasser löslich ist, aber die mit den Chlorüren von Platin, Palladium, Kupfer und Nickel sind unlöslich.

Das Doppelsalz mit Kupferchlorür ist ein weisses Pulver, welches leicht schmilzt, ein wenig raucht, sich in der Hitze zersetzt, an der Luft zerfliesst und dann Kakodyloxyd enthält. Es besteht nach der damit angestellten Analyse aus $\text{CuCl} + \text{KkCl}$. Das Platinsalz ist ziegelroth, wird aber beim Trocknen gelb; das Palladiumsalz ist rothbraun und scheint die Form von kleinen rhomboëdrischen Krystallen annehmen zu können. Das Nickelsalz ist grün.

Wird eine Lösung von Platinchlorid mit Kakodylchlorür vermischt, so bekömmt man einen rothbraunen Niederschlag, welcher $\text{PtCl}^2 + \text{KkCl}$ ist. Dieser Niederschlag löst sich beim Kochen auf, wobei die Flüssigkeit farblos wird und grosse, nadelförmige Krystalle absetzt, die etwas schwerlöslich in Wasser sind, sich aber durch Umkrystallisirung leicht reinigen lassen. In ihrer Auflösung gibt kein gewöhnliches Reagens das Vorhandensein von Platin an. Die Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	9,52	4	9,49
Wasserstoff .	2,73	14	2,75
Arsenik . .	29,29	2	29,54
Platin . . .	38,34	1	37,98
Chlor . . .	13,79	2	13,85
Sauerstoff . .	6,32	2	6,39

= Pt Cl + K̇k + Ḣ. Sie verlieren das Wasseratom bei + 164° und werden citronengelb, aber sie nehmen es beim Kochen mit Wasser wieder auf. Die wasserfreie Verbindung verträgt bis + 284°, bevor sie anfängt zersetzt zu werden.

Sie haben vielmehr Aehnlichkeit mit einer Säure als mit einem Salz, weil sie Lackmuspapier röthen, und weil das Wasseratom, welches als basisches Wasser angesehen werden kann, darin durch 1 Atom Ammoniumoxyd zu ersetzen ist, wodurch ein leicht lösliches, völlig neutrales Salz entsteht, welches bei + 100° nicht zersetzt wird.

Wird die Auflösung der sauren Chlorverbindung in Wasser mit Brom- oder Jodkalium vermischt, so wird das Chlor ausgewechselt, und man erhält entsprechende Verbindungen mit Brom oder Jod.

Die Bromverbindung ist der mit Chlor ganz ähnlich, aber sie wird in grösseren und glänzenderen Krystallen erhalten.

Die Jodverbindung fällt in gelben, äusserst feinen Schuppen nieder, die in Wasser höchst unbedeutend löslich sind. Das Wasseratom geht schon bei + 100° daraus weg, wobei die Verbindung kupferroth wird. Sie ist analysirt und der angegebenen Zusammensetzung der Chlorverbin-

dung vollkommen entsprechend zusammengesetzt gefunden worden.

Auch können mit Cyan und Schwefel entsprechende Verbindungen hervorgebracht werden, aber sie sind schwierig völlig rein darzustellen, um durch die Analyse ihre Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit den vorhergehenden zu bestätigen.

Wird die Lösung der Chlorverbindung mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, genau zu gleichen Atomgewichten, vermischt, so fällt alles Chlor in Gestalt von Chlorsilber daraus nieder, und die Lösung, rectificirt und im luftleeren Raume verdunstet, gibt eine schwierig in feinen Nadeln krystallisirende, aber luftbeständige, schwache Säure, die höchst bitter schmeckt, sich nach allen Verhältnissen in Wasser löst und aus $\dot{\mathrm{Pt}}\,\acute{\mathrm{K}}\mathrm{k} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$ besteht. Durch Chlorkalium wird sie in salpetersaures Kali und in die Verbindung $\mathrm{Pt}\,\bar{\mathrm{Cl}}\,\acute{\mathrm{K}}\mathrm{k} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$ verwandelt. Wird die Auflösung mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, so fällt Chlorsilber nieder und man erhält $\mathrm{Pt}\,\bar{\mathrm{Cl}}\,\acute{\mathrm{K}}\mathrm{k} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}}$, welches eben so bitter schmeckt und in feinen harten, luftbeständigen Nadeln anschiesst. Alle diese Verbindungen sind ganz geruchlos.

Das Kakodyloxyd gibt mit Salpetersäure eine gepaarte Säure, die aus $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}} + 3\acute{\mathrm{K}}\mathrm{k}$ besteht. Das im vorigen Jahresbericht, S. 535, angeführte Silbersalz, welches nach einer unvollkommen ausgeführten Analyse (in welcher der Arsenikgehalt unbestimmt gelassen, und die Zusammensetzung nach dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Silber

berechnet worden war) für $\dot{A}g + 3\ddot{K}k$ genommen wurde, ist kakodylsalpetersaures Silberoxyd. Seine Eigenschaft bei + 100° zu explodiren, veranlasste die Vermuthung, dass es Salpetersäure enthalte, was durch die Analyse bestätigt wurde. Es gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	14,46	12	14,35
Wasserstoff .	3,61	36	3,52
Arsenik . .	45,54	6	44,13
Stickstoff . .	2,70	2	2,77
Sauerstoff . .	12,20	9	14,08
Silber . . .	21,42	1	21,15

$= \dot{A}g\,\ddot{\ddot{N}} + 3\dot{K}k$. Das Metall darin kann gegen andere Metalle ausgewechselt und dadurch die kakodylsalpetersauren Salze mit anderen Basen erhalten werden.

Bunsen hat durch diese Untersuchung seinen Namen in der Wissenschaft unvergesslich gemacht. Die Mitwelt ist es schuldig, ihm ihre Erkenntlichkeit für die Ausmittelung eines so wichtigen und so gefährlich zu bearbeitenden Gegenstandes auszudrücken, eine Forschung, von der wohl mit Recht gesagt werden kann, dass sie wenig zu wünschen übrig lässt.

Destillations-Producte der Xanthate.

Couërbe*) hat die Resultate der Versuche über die Zerstörung der Xanthate (Doppelsalze von Aethyloxyd und anderen Sauerstoffbasen mit Schwefelkohlenstoff) bei der trocknen Destillation mitgetheilt, welche hier angeführt werden mögen, ungeachtet ihr eigentlicher Werth nicht eher beurtheilt werden kann, als bis die Versu-

*) L'Institut, 1840, p. 314.

che, worauf sie sich gründen, mitgetheilt sein werden.

1. Kalixanthat und Bleioxydxanthat geben bei der trocknen Destillation verschiedene Producte, das erstere lässt KS^3 und Kohle, das letztere PbS und sehr wenig Kohle zurück.

2. Bleioxydxanthat kann in kochendem Alkohol aufgelöst und daraus krystallisirt werden.

3. Dieses Salz gibt bei der trocknen Destillation bei + 130° 56 Th. PbS, 35 Th. Liquidum und 8 Th. gehen gasförmig weg.

4. Das Liquidum enthält Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Aethylsuperoxyd, welches ein ätherartiger Körper ist $= C^4 H^{10} O^3$, den er *Xantharin* nennt, und eine neue Aetherart, Xanthile, zusammengesetzt aus $C^4 H^{10} SO + C^4 H^6 O^3$, welche durch eine Lösung von Kali zersetzt wird, in Alkohol, Schwefel und essigsaures Kali. (Sie enthält merkwürdig genug denselben Körper mit Essigsäure verbunden, welcher, wie wir S. 428 gesehen haben, in der Schwefeläthylschwefelsäure enthalten ist.

5. Das Gas besteht aus 2 Vol. Wasserstoff, 2 Vol. Schwefel, 2 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Sauerstoff, verdichtet von 7 zu 5 Vol., eine Verbindung bildend, die als aus $HS^2 + 2CO$ bestehend betrachtet werden kann. Diese zusammengesetzte Gasart wird im grossen Verhältniss von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen eingesogen. Er nennt sie *Gaz xanthique*.

6. Die Zersetzung des Kalixanthats beginnt erst bei + 200°, lässt $7\frac{1}{2}$ Proc. Kohle mit dem Kaliumpolysulfuret zurück, und gibt Liquida und Gase. Die Liquida enthalten Kohlensäure, Schwe-

felwasserstoff und Gaz xanthique, (was sie im Uebrigen sind, ob verschieden von denen aus dem Bleisalze, ist nicht angeführt worden).

Steinkohlengas mit Jod.

Kemp hat gefunden, dass Steinkohlengas von Jod absorbirt wird und damit zuletzt eine olivengrüne Masse bildet. Dieses veranlasste Johnston*) das Verhalten näher zu untersuchen. Er fand, dass sich gleichzeitig $C^2H^4 + J$ und C^2H^2J bilden, die jedoch sowohl durch Verdunstung als auch durch Alkohol von den olivengrünen Körper geschieden werden können. Diese beiden Körper schiessen, vermischt mit dem letzteren, krystallinisch an.

Er ist in reinem Zustande dunkelolivengrün, riecht schwach naphtaähnlich, ist geschmacklos, amorph, hat 0,95 spec. Gewicht, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auch beim Kochen damit. Salpetersäure färbt ihn gelb und löst ihn dann auf. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt und zerstört ihn. Salzsäure wirkt nicht darauf. Eine Lösung von Alkali zersetzt ihn unbedeutend. Bei + 100° beginnt er nach Naphta zu riechen, bei noch stärkerer Hitze gibt er ein flüchtiges Oel, welches wie Naphta riecht und ihr ähnlich ist, darauf folgt Jod, welches sich in dem Oele auflöst und dieses braun färbt. Er besteht nach Versuchen aus 55,490 Kohlenstoff, 6,346 Wasserstoff und 38,164 Jod = $C^{30}H^{42}J^2$. Johnston berechnet ihn jedoch zu $C^{39}H^{40}J^2$.

In Wasser oder Alkohol einem Strom von Chlor ausgesetzt, verändert er seine Farbe, er wird braun, zuletzt gelb und besteht dann aus

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 115.

61,55 Kohlenstoff, 5,98 Wasserstoff, 24,12 Chlor und 8,35 Sauerstoff, was ziemlich der Formel $C^{30}H^{36}Cl^{4}O^{3}$ entspricht; er ist offenbar eine Verbindung von einem Oxyd mit einem Chlorid, aber nicht so theilbar, dass beide als dasselbe Radical enthaltend betrachtet werden können.

Chlornaphtalinsäure. Laurent *) hat einige Producte der Zersetzung des Naphtalinchlorids ($C^{10}H^{8}+2Cl$) durch Salpetersäure beschrieben. Wird das Chlorid kochend mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich ein ölähnlicher Körper, der beim Erkalten erstarrt. Setzt man die Einwirkung der Säure fort, so lange noch eine Veränderung stattfindet, so wird auch dieser Körper zerstört, wobei Decatetrylsäure, Laurent's Naphtalinsäure, und Oxalsäure gebildet werden. Scheidet man ihn, nachdem alles Chlorid zerstört worden ist, vorher ab und behandelt das erhaltene Product mit Aether, so zieht dieser einen ölähnlichen Körper aus und lässt ein gelbes Pulver zurück, welches Chlornaphtalinsäure ist. Um diese zu reinigen, löst man sie in kochendem Alkohol, dem man ein wenig Kalihydrat zugesetzt hat, giesst die Lösung von dem etwa ungelöst Zurückgebliebenen ab, setzt bis zur Uebersättigung des Kali's ein wenig Salpetersäure hinzu und lässt erkalten. Die Säure setzt sich in langen, feinen Blättern ab, zwei und zwei zusammen mit einspringenden Winkeln. Sie ist gelb, durchscheinend, geruchlos, in der Luft unveränderlich, schmilzt bei + 200° und erstarrt wieder krystallinisch, rechtwinklige Prismen bildend mit einspringenden Winkeln an den End-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 26.

flächen. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,80	20	58,01
Wasserstoff	2,41	10	2,35
Chlor	16,68	2	16,79
Sauerstoff	23,11	6	22,64,

$= C^{20} H^{10} Cl^{2} O^{6}$, und durch die Analyse des Barytsalzes wies sie sich als $\dot{H} + C^{20} H^{8} Cl^{2} O^{5}$ aus.

Sie bildet Salze mit Basen, welche alle gefärbt sind, in allen Abstufungen von schön gelb, rothgelb bis carminroth.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure bis zur Sättigung in einer schwachen kochenden Lösung von Kalihydrat in Wasser oder Alkohol auflöst, worauf es aus der Lösung beim Erkalten in strahlenförmig geordneten, carmoisinrothen Nadeln anschiesst, die mit ein wenig Alkohol gewaschen werden. Es ist sehr schwerlöslich in Wasser und Alkohol, und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Wird dieses Salz in seiner 30fachen Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, so kann man durch doppelte Zersetzung folgende Salze darstellen:

Das *Barytsalz* fällt allmälig in äusserst feinen, orangegelben Nadeln nieder, die beim Trocknen bei + 100° röthlich werden.

Die *Salze* von *Strontian* und *Kalk* verhalten sich ähnlich. Das *Talkerdesalz* fällt nicht nieder. Das *Thonerdesalz* ist ein orangegelber Niederschlag. Die Salze von *Eisenoxydul* und *Eisenoxyd* sind beide braune Niederschläge. Das *Cadmiumoxydsalz* bildet feine, schwere, kreuzweise zusammensitzende,

glänzende, rothe Krystalle. Das *Kobaltsalz* ist ein carminrother Niederschlag. Das *Bleioxydsalz*, sowohl das neutrale als auch basische, ist ein orangegelber Niederschlag. Aus kochendem Alkohol fällt es in seideglänzenden, vierseitigen Prismen nieder. Das *Kupferoxydsalz* bildet feine, carminrothe, glänzende mikroscopische Nadeln, in der Kälte eine blutrothe, gelatinöse Masse.

Wird das von dem Aether ausgezogene Oel nach der Abscheidung des Aethers mehrere Tage lang mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Salpetersäure gekocht, so bekömmt man auf dem Boden eine ölähnliche Flüssigkeit, und das saure Liquidum enthält, ausser Dekatetrylsäure und Salpetersäure, eine neue Säure, welche durch Concentrirung der Flüssigkeit in ölähnlichen Tropfen niederfällt. Sie ist löslich in Wasser und scheidet sich eben so wieder ab in dem Maasse als die Lösung concentrirt wird. Sie bildet eigenthümliche Salze mit den Säuren, aber ist nicht weiter untersucht.

Der in Salpetersäure nicht gelöste ölähnliche Theil, vermischt mit einem gleichem Volum Aether, liefert damit einen ölähnlichen Körper und es bleibt ein gelbes Pulver ungelöst, welches mit Aether gewaschen wird.

Wird das gelbe Pulver mit Kalihydrat gekocht, so tritt es eine Portion Chlornaphtalinsäure an dasselbe ab und lässt ein anderes gelbes Pulver ungelöst, welches nach der Auflösung in der 30 oder 40fachen Gewichtsmenge kochenden Alkohols sich in glänzenden, gelben mikroscopischen Krystallen wieder absetzt. Es hat den wahrhaft barbarischen Namen *Oxychloronaphtalose* erhalten.

Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei + 95° und sublimirt sich darüber in langen gelben Blättern. Alkali wirkt nicht darauf ein. Salpetersäure verwandelt es in Chlornaphtalinsäure. Von Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst und daraus durch Wasser ausgefällt. Besteht aus 56,04 Kohlenstoff, 2,54 Wasserstoff, 29,9 Chlor und 11,52 Sauerstoff, was sich einer von folgenden beiden Formeln nähert: $C^{20}H^{10}Cl^{4}O^{5}$ oder $C^{12}H^{6}Cl^{2}O^{2}$, aber es passt zu keiner von beiden. Laurent hält es für am wahrscheinlichsten, dass es $C^{20}H^{8}Cl^{4}O^{2}$ sei.

Ueberlässt man die Aetherlösung einer sehr langsamen Verdunstung, so setzen sich farblose Krystalle ab, vermischt mit ein wenig Pulver von Chlornaphtalinsäure. Die mit ein wenig Aether und dann mit Kalihydrat gewaschenen Krystalle wurden in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sie sich beim Erkalten in geschobenen, rhombischen Prismen absetzten. Dieser Körper hat den noch barbarischeren Namen *Oxychloronaphtalonose* erhalten. Er schmilzt bei + 160° und scheint sich unverändert sublimiren zu lassen. Er besteht aus 31,00 Kohlenstoff, 2,22 Wasserstoff, 61,07 Chlor und 5,71 Sauerstoff = $C^{9}H^{6}Cl^{6}O$.

Das Oel, woraus sich diese Krystalle abgesetzt haben, gibt bei der Destillation Decahexylchlorür.

Paranaphtalin.

Bekanntlich glaubten wir drei Körper zu kennen, welche entweder isomerische oder polymerische Modificationen von der Grundformel $C^{5}H^{4}$ sind. Sie sind Naphtalin, Paranaphtalin und Pyrén (Jahresbr. 1839, S. 462). Laurent hat schon

vor längerer Zeit die Producte der Behandlung des ersteren und letzteren mit Salpetersäure untersucht. Beim Paranaphtalin war die Wirkung dieser Säure nur oberflächlich untersucht. Laurent*) hat daher eine solche Untersuchung damit vorgenommen, und dabei dessen Namen in *Anthracén* verändert, der allerdings dem älteren vorzuziehen ist.

Kocht man das Anthracen einige Minuten lang mit Salpetersäure, so entwickelt sich reichlich Stickoxydgas und das Anthracen wird in ein mit Krystallnadeln angefülltes Oel, welches auf der Säure schwimmt, verwandelt. Die Operation ist dann beendigt, man giesst die Säure ab und wäscht das Ungelöste mit kochendem Wasser. Es besteht aus drei Stoffen, von denen einer fast unlöslich in Aether ist, der andere schwer löslich und der dritte sehr leicht löslich. Sie sind alle Verbindungen von Salpetersäure oder salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd. Alle brennen bei einer gewissen höheren Temperatur mit schwacher Detonation und rothem Feuer ab.

Der in Aether so gut wie unlösliche Körper ist gelb, lässt sich schmelzen und erstarrt beim Erkalten in Krystallnadeln, auf welchen sich ein Sublimat von Nadeln bildet. Er ist etwas löslich in kochendem Alkohol und Aether, woraus er in kleinen, zugespitzten Prismen anschiesst. Er löst sich in Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Er zersetzt sich durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol äusserst schwierig. Er ist zusammengesetzt aus:

---

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXII, p. 415.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,3	30	72,6
Wasserstoff . .	3,8	18	3,5
Stickstoff . . .	5,9	8	5,6
Sauerstoff . . .	18,0	6	18,3

$= C^{30} H^{18} O + \ddot{\ddot{N}}$. Laurent nennt ihn Nitrite d'anthracénise und gibt dafür die Formel $= C^{10} H^{18} O^{5} + \ddot{\ddot{N}}$.

Der in Aether leichter lösliche, aber doch nicht am meisten lösliche Körper ist orangegelb, schmelzbar in höherer Temperatur und in langen Nadeln wieder erstarrend. Er löst sich nicht in Wasser, etwas in kochendem Alkohol und fällt daraus wieder in Gestalt eines gelben kaum krystallinischen Pulvers nieder. Er löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Beim Kochen mit Kalihydrat und Alkohol wird er zersetzt und Wasser fällt dann aus der Lösung braune, der Ulminsäure ähnelnde Flocken. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,70	15	64,20
Wasserstoff . .	3,44	10	3,49
Stickstoff . . .	9,56	2	9,80
Sauerstoff . . .	22,30	4	22,51

$= C^{15} H^{10} O + \ddot{\ddot{N}}$. Laurent nennt ihn Binitrite d'anthracénèse und verdoppelt ohne Grund die Formel zu $C^{30} H^{20} O^{2} + 2\ddot{\ddot{N}}$.

Der in Aether am leichtesten lösliche Körper gleicht einem orangerothen Harz, ist äusserst leicht löslich in Aether und sehr leicht schmelzbar, wird aber leicht zersetzt und gibt rothe

Dämpfe, ein krystallisirtes Sublimat und lässt viel Kohle zurück. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	51,8	10	51,2
Wasserstoff .	3,6	8	3,4
Stickstoff . .		2	11,9
Sauerstoff . .		5	33,5.

Da der Stickstoffgehalt nicht bestimmt wurde, so ist die Analyse weniger zuverlässig. Sie gibt die Formel $C^{10}H^{8}O^{2} + \dddot{N}$. Laurent nennt ihn Trinitrite d'anthracénise und gibt dafür die Formel $C^{30}H^{18}O^{5} + 3\dddot{N} + 3\dot{H}$. Es ist klar, dass die Formeln nach der Nomenklatur gemacht sind, und dass diese wiederum Nitrit, Binitrit und Trinitrit haben wollte.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen, anstatt sie zu unterbrechen, fortgesetzt, bis alles aufgelöst ist, was einige Stunden dauert, so schiessen aus der erkalteten Säure Krystallnadeln an, von denen Wasser noch mehr ausfällt. Sie werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie bilden eine schwach gelbe Masse, sind schmelzbar und krystallisiren beim Erstarren in Nadeln. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, detoniren beim schwachen Erhitzen und bestehen aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	67,4	30	67,8
Wasserstoff .	3,6	18	3,3
Stickstoff . .	5,8	2	5,2
Sauerstoff . .	23,2	8	23,7.

$= C^{30}H^{18}O^{5} + \dddot{N}$. Laurent nennt sie Nitrite

hydraté d'anthracénose und gibt dafür die Formel $C^{30}H^{16}O^{4} + \ddot{N} + \dot{H}$.

Werden diese Verbindungen, besonders die letztere, zwischen zwei Uhrgläsern, oder noch besser zwischen zwei Porcellanschalen, von denen die obere ein wenig flacher ist und Wasser enthält, langsam aber nicht stark erhitzt, so erhält man ein krystallinisches Sublimat, welches von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. Anfänglich ist dieses farblos, es wird aber am Ende gelb. Aether zieht daraus die gelbe Farbe. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	79,35	30	79,61
Wasserstoff .	3,49	16	3,45
Sauerstoff . .	17,10	5	17,29

$= C^{30}H^{16}O^{5}$. Laurent nennt es Anthracenuse und gibt dafür die Formel $C^{30}H^{14}O^{5}$, aber anerkennend, dass die hier angeführte Formel besser stimmt. Die Ursache der Annahme der weniger richtigen liegt inzwischen offenbar in dem Nomenklatur-Principe, denn nach der ersteren Formel wäre es nur ein höheres Oxyd von dem vorhergehenden und die Namen-Reihe würde nicht fortgesetzt worden sein.

Das Anthracen gibt bei Behandlung mit Chlor Salzsäuregas, während es sich mit Chlor verbindet. Das Gas muss im Ueberschuss mit der Verbindung 48 Stunden lang in Berührung sein. Dann wird das Product mit ein wenig Aether gekocht, welcher das Anthracen, was noch unverändert darin enthalten sein kann, auszieht, mit ein wenig kaltem Aether gewaschen und der Rest mit vielem kochenden Aether aufgelöst, welcher bei

der freiwilligen Verdunstung das Chlorür in gelblichen glänzenden, langen Blättern absetzt. Es ist schmelzbar und sublimirt sich dabei partiell. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	69,25	15	69,4
Wasserstoff .	3,80	10	3,7
Chlor . . .	36,95	2	26,9

$= C^{15}H^{10} + Cl$. Laurent nennt es Chloranthracénèse und gibt dafür die Formel $C^{30}H^{20}Cl^{2}$, verdoppelt, wie es die Nomenklatur fordert.

Es wäre zu wünschen, dass dieser eifrige und ausgezeichnete Chemiker den Thatsachen, die er mit so vieler Geschicklichkeit darlegt, mehr Gehör geben wollte, als einer Art Theorie, die kaum anders als ein wissenschaftliches Vorurtheil genannt werden kann.

Rhodizinsäure. Heller *) gibt eine sicherere Reinigungsmethode derselben an (Jahresb. 1839, S. 518). Die bei der Kaliumbereitung erhaltene schwarze Masse wird unter Petroleum zu einem feinen Pulver gerieben, ausgedrückt und mit Alkohol von 0,850 so lange gewaschen, als er sich damit noch hyacinthroth färbt. Der gefärbte Körper, welcher dann ausgezogen wird, ist noch nicht untersucht. Der Rückstand wird mit $\frac{1}{3}$ seines Volums Wasser geschüttelt und dann so viel Alkohol zugefügt, dass das Ungelöste sich absetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun von noch einem fremden Körper, der durch mehr Alkohol daraus gefällt werden kann. Dies wird so oft wiederholt, bis das zu-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 232.

letzt ablaufende alkoholhaltige Wasser nur gelb ist. Die gewaschene Masse besteht nun aus kohlensaurem und rhodizinsaurem Kali. Man sucht durch sehr verdünnte Schwefelsäure das kohlensaure Kali genau zu zersetzen, und man erhält dabei eine gelbbraune, alkalische Flüssigkeit, die durch Alkohol gefällt und dann filtrirt wird. Dieselbe Operation wird dann noch so oft wiederholt, bis alles kohlensaure Kali abgeschieden ist, ohne das rhodizinsaure Kali zersetzt zu haben, welches, mit Alkohol gewaschen, dunkler oder heller roth ist, je nachdem es mehr oder weniger schwefelsaures Kali enthält. Die Säure wird daraus mit Alkohol und Schwefelsäure ausgezogen, und aus dem Alkohol in orangegelben Krystallen erhalten. Wird dagegen die Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man die Säure in Krystallen mit blaugrünem Metallglanz. Heller hält die erstere für am reinsten. (Vergl. Werner's davon abweichende Angaben im Jahresb. 1840, S. 630). Heller behauptet gegen Thaulow (das. S. 633), dass die Rhodizinsäure aus C^5H^5 bestehe, aber er hat seine neuen Versuche nicht mitgetheilt. Dieser Punkt verdient jedoch eine genauere Prüfung; denn es würde allerdings ein sehr ungewöhnliches Verhältniss sein, wenn das Atom der Säure C^7O^7 sein und 3 Atome Basis sättigen sollte. Dagegen ist es mit gewöhnlichen Verhältnissen übereinstimmend, dass eine solche Säure 2 Atome Basis sättigt, das Bleisalz würde dann ein basisches sein. Eine Analyse des Kalisalzes scheint diese Zweifel heben zu können.

Krokonsaures Kupferoxyd. L. Gmelin *) hat das krokonsaure Kupferoxyd untersucht. Es wird am besten erhalten, wenn man eine heisse Lösung von krokonsaurem Kali mit einem aufgelösten Kupfersalze vermischt, wo dann das Salz beim Erkalten sich in kleinen, rhombischen Prismen absetzt, die ein bläuliches Licht zurückwerfen mit halbem Metallganz, bräunlich gelb im Durchsehen sind und ein gelbes Pulver geben. Diese Krystalle enthalten 3 Atome Wasser, von denen 2 bei + 100° langsam weggehen, dann geht erst bei + 162° wieder Wasser weg, wo das Salz beginnt zersetzt zu werden. Durch das Vorhandensein des letzten Wasseratoms erhält man bei der Zerstörung des Salzes durch trockne Destillation ein gelbes, saures Wasser, welches nach Holzessig riecht. Das Wasser hat also hier einen ähnlichen Einfluss, wie bei der trocknen Destillation der wasserhaltigen oxalsauren Salze. Beim Erhitzen bis zur Zerstörung in der Luft wachsen aus dem Salze lange Fäden von metallisch glänzenden Kupfer hervor, welche sich dann oxydiren. Bei rascher Erhitzung wird es zerstört mit einer Art Detonation und Auswerfung von Feuerfunken. Das krystallisirte Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	23,61	5	23,36
Wasserstoff .	2,32	6	2,23
Sauerstoff .	43,34	7	43,41
Kupferoxyd .	30,73	1	31,00

$= \dot{C}u + C^5O^4 + 3\dot{H}$. Dass das Salz kein Oxy-

*) Annal. der Chem. und Pharmacie, XXXVII, p. 58.

doralsalz ist, zeigt sich daraus, dass Kalihydrat aus seiner warmen Lösung in Wasser, welche gelb gefärbt ist, blaues Kupferhydrat fällt, was darauf von einem Kaliüberschuss gelöst wird, und daraus, dass sich das Salz in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe auflöst.

Entfärbende Kraft der Kohle.

Ueber die Kraft verschiedener Kohlensorten, Farbstoffe aus Lösungen wegzunehmen, hat Herberger[1]) vergleichende Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt und die erhaltenen Resultate in einer Tabelle mitgetheilt, auf welche ich verweisen muss.

Pflanzenanalysen.

Cortex angusturae verae et falsae sind von Genest[2]) verglichen worden. Das Decoct der echten gibt mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Schwefelsäure einen reichlichen gelben Niederschlag, das der unechten wird dadurch nicht gefällt. Die Wurzel von Aethusa Meum ist von Reinsch[3]) analysirt worden. Die Radix Levistici von Riegel[4]). Die Radix Hellebori nigri von demselben[5]). Die weissen Rüben von Braconnot[6]). Mehrere Theile von Cannabis sativa sind von Schlesinger[7]) und von Bohlig[8]) analysirt worden. Mit Canabis indica und über ihre narkotischen Eigenschaften sind Versuche von O'Schaugnessy[9]) angestellt worden. Die Urtica Dioïca ist von Bohlig[10]) analysirt wor-

---

1) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 430. 2) Journ. de Ch. Medic. VI, p. 238. 2 Sec. 3) Pharmac. Centralblatt, 1840, p. 165. 4) A. a. O. p. 526. 5) Archiv der Pharmac. XXIV, p. 30. 6) Annal. de Ch. et de Phys. XLII, p. 422. 7) Pharmac. Centralblatt, 1840, p. 490. 8) A. a. O. p. 519. 9) A. a. O. p. 523. 10) A. a. O. p. 519.

den. Die Brayera anthelmintica von Wittstein[1]), das Polygonum tinctorium von Osmin Hervy[2]), von Girardin und Preisser[3]). Das Linum catharticum von Pagenstecher[4]). Das Zuckerrohr von Osmin Hervy[5]) und von Plagne[6]). Der Hopfenzapfen von Leroy[7]). Die Samen von Digitalis sanguinea von Schlesinger[8]). Die Datteln von Reinsch[9]). Die rheinischen Trauben von Zenneck[10]). Die Milch des Kuhbaums von Marchand[11]).

---

1) Buchn. Repert. Z. R. XXI, p. 24 und 95. 2) Journ. de Pharm. XXVI, p. 290. 3) A. a. O. p. 344. 4) Buchn. Repert. Z. R. XXII, p. 311. 5) Journ. de Pharmac, XXVI, p. 569. 6) A. a. O. p. 248. 7) Journ. de Ch. Med. VI, p. 3. 8) Buchn. Repert. XXI, p. 316. 9) A. a. O. p. 36. 10) A. a. O. XIX, p. 157. 11) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 43.

Thierchemie.

J. F. Simon's Handbuch der angewandten medicinischen Chemie.

Die Thierchemie ist im Verlaufe des Jahrs 1840 mit einer besonderen Arbeit: Handbuch der angewandten medicinischen Chemie, von Dr. J. Franz Simon, bereichert worden, von der der erste Theil, welcher die eigentliche Thierchemie umfasst, erschienen ist. Der andere noch nicht publicirte Theil ist für die Anwendung der Thierchemie auf Physiologie und Pathologie bestimmt. Diese Arbeit enthält eine Zusammenstellung dessen, was, selbst bis zu einem Theil des Jahrs 1840, über die chemischen Verhältnisse der Thierstoffe bekannt geworden ist, reichlich vermehrt durch die eignen Erfahrungen und die darauf gegründeten Ansichten des Verfassers, worüber es mir jedoch nicht möglich ist, hier vollständigen Bericht zu erstatten, weil sie in dem Buche an einer grossen Menge von Stellen zerstreut liegen und da mit dem zunächst Vorhergehenden in so unmittelbarem Zusammenhange stehen, dass vieles davon mit demselben angeführt werden müsste. In Rücksicht auf Alles der Art muss ich den Leser auf das Buch selbst verweisen, welches vermuthlich kein Freund dieser Wissenschaft entbehren

wird, weshalb ich mich begnüge, in diesem Bericht nur das eine und andere des wichtigeren Neuen, jedes an seinem Orte, aufzunehmen.

Bei einer rein chemischen Darstellung der Producte des Thierreichs zeigen sich, schon gleich im Anfange, Schwierigkeiten, wenn man die Stoffe so anordnen will, dass die Darstellung dazu beiträgt, die Ansicht des Ganzen klarer zu machen. Bis jetzt gibt es nach meinen Begriffen kein anderes Darstellungs-Princip dafür, als das anatomisch-physiologische; aber wenn das Chemische in Gestalt von reiner Chemie besonders abgehandelt werden soll, so fällt dieses Princip weg, und man hat dann Schwierigkeit ein anderes zu finden, welches in wissenschaftlicher Beziehung als befriedigend angesehen werden kann. Simon hat ein chemisches Princip für die Anordnung in den Verhältnissen der Thierstoffe zu gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Aether, gesucht und sie in 4 Abtheilungen gebracht, nämlich: 1) Stoffe, die in allen dreien unlöslich sind, 2) Stoffe, die in Wasser löslich und in wasserfreiem Alkohol und Aether unlöslich sind, 3) Stoffe, die in Wasser und wasserfreiem Alkohol löslich und in Aether unlöslich sind, und 4) Stoffe, welche in Wasser unlöslich und in Alkohol und Aether löslich sind (Fettarten). Aber durch dieses Darstellungsprincip werden Stoffe zusammengeführt, die nicht zusammengehören, und andere getrennt, welche fast identisch sind, so steht z. B. Fibrin in der ersten und Albumin in der zweiten Abtheilung. — Die Stoffe, welche gewisse Gewebe ausmachen, z. B. die Haut (Corium) die Sehnen, Ligamente, Häute, u. s. w., haben

in der ersten Abtheilung keinen Platz gefunden, worin jedoch die Oberhaut, Haare und das Horn aufgenommen worden sind. — Bis ein richtiges rein chemisches Princip für die Aufstellung der Producte des Thierreichs gefunden werden kann, scheint mir die alphabetische Anordnung derselben die bequemste zu sein, weil sie keine unerfüllbare Ansprüche mit sich führt.

Zu den neuen Zusätzen, welche Simon in dieser Arbeit gemacht hat, gehört ein Verzeichniss der Veränderungen, welche die Lösungen der meisten löslichen Stoffe durch Vermischung mit verschiedenen, ebenfalls gelösten, chemischen Reagentien erleiden. Dieses ist sehr nützlich, um diese Körper zu erkennen und fremde Einmischungen darin zu entdecken. Aber die Aufstellung solcher Reactionstabellen ist sehr schwierig, wenn sie für diesen Zweck völlig zuverlässig sein soll. Hat man einen aufgelösten Thierstoff vor sich, und behandelt man Theile von seiner Lösung mit verschiedenen Reagentien, so bewirken gewisse Reagentien starke Fällungen, wodurch der aufgelöste Thierstoff ganz oder grösstentheils ausgefällt wird. Diese sind, gleich denen, welche keine Veränderung bewirken, die eigentlich characteristischen. Aber gewisse Reagentien veranlassen dagegen nur eine Opalisirung, Trübung oder schwache Fällung, wie viel man auch von den auf einander wirkenden Stoffen zusetzen mag. Diese letzteren Reactionen sind von zweierlei Art, entweder rühren sie von einer Metamorphose her, welche sogleich oder nach einer Weile beginnt und dann fortdauert, oder, was gewöhnlich der Fall ist, sie entstehen von fremden Stoffen, welche

nicht richtig abgeschieden worden sind, und welche nach verschiedenen Reinigungsmethoden von verschiedener Art sein können. Daher kömmt es dann oft, dass ein Chemiker ein anderes Resultat erhält, als ein anderer. Bei der Aufstellung dieser Reactions-Angaben ist es daher von grosser Wichtigkeit, zwischen wesentlichen und unwesentlichen Reactionen zu unterscheiden, weil ein mit den Verschiedenheiten dieser letzteren weniger vertrauter oft irre geführt werden kann. Auf diesen Umstand scheint der Verfasser keine hinreichende Aufmerksamkeit gerichtet zu haben.

Elektrische Kraft des Gymnotus electricus.

Ueber die Elektricität des Gymnotus electricus hat Faraday *) mehrere Versuche anzustellen Gelegenheit gehabt, welche die allgemeinen Folgerungen, die aus Versuchen mit Raja torpedo hergeleitet worden sind, bestätigen, dass nämlich der Fisch ein eignes, nahe unter der Haut liegendes, doppeltes Organ für die Hervorbringung der elektrischen Schläge hat, dessen dem Kopfe zugekehrtes Ende der + Pol ist gegen alle dem Schwanz näher belegenen Theile davon, und dessen dem Schwanz zugekehrtes Ende der — Pol ist gegen alle nach Vorne gelegenen Theile, so dass jedes Stück des Organs einen elektrischen Schlag geben kann, dessen Stärke mit der Länge des Stücks abnimmt, wobei immer der nach dem Kopfe gerichtete Theil der positive und der dem Schwanze zugekehrte der negative Pol ist. Der Fisch scheint das Vermögen zu besitzen, nach Willkühr nur eines der Organe oder beide zugleich anzuwenden.

*) Poggend. Ann. Ergänz. B. 1840. S. 385.

Im Uebrigen hat Faraday, sowohl direct als auch durch Induction, Funken, chemische Zersetzung und alle vorher beim Raja beobachteten Phänomene des elektrischen Stroms erhalten. Die Versuche, welche er über diesen Strom angestellt hat, gehören eigentlich in den physikalischen Theil dieses Jahresberichts, und umfassen die interessanten Untersuchungen über die Leitung des Schlags auf einem bestimmten Wege, wiewohl der Schlag in einem Medium gegeben wird, welches die Eigenschaft hat, selbst die Elektricität zu leiten.

Faraday schliesst seine Abhandlung mit einigen Fragen, welche das Verhalten der Elektricität zur Nervenkraft betreffen. „Wiewohl, sagt er, ich mich noch nicht durch Thatsachen habe überzeugen können, dass die Nervenflüssigkeit nur Elektricität sei, so glaube ich doch, dass das Agens in dem Nervensystem eine unorganische Kraft ist; und wenn wir Grund haben, die magnetische Polarität für ein höheres Verhalten von Kraft zu halten, als die Elektricität, so lässt es sich auch wohl denken, dass die Nervenkraft ein noch höheres Verhalten sei, und dennoch immer im Bereiche der Versuche liege". Der ausgezeichnete Naturforscher hat sich hierin zwar nicht klar ausgedrückt, aber es ist auch nicht möglich, eine klare und bestimmte Ansicht über ein Verhalten zu haben, von dem die Versuche wohl zu zeigen scheinen, dass wir ihm sehr nahe gekommen sind, welches aber doch in einen Schleier gehüllt ist, den sie vielleicht nicht aufzudecken vermögen werden.

Blut
Blutkörper.

Gulliver *) hat eine Untersuchung über die relative Grösse und Form der Blutkörperchen von 140 Säugethieren verschiedener Species angestellt. Da diese Resultate eigentlich der mikroscopischen Anatomie angehören, so halte ich es nicht für am Orte, Einzelheiten davon anzuführen. Gulliver fand, dass die Blutkörperchen eine besondere Neigung haben, ihre Grösse und Form zu verändern, und zwar durch den Einfluss von allerlei Umständen, so dass es bei mikroscopischen Untersuchungen vielleicht keinen Gegenstand von so delicater Natur und so schwierig im unveränderten Zustand zu beobachten gibt, als dieser. Beim Hirschgeschlecht z. B. haben, die Blutkörperchen, wenn das Thier erschrocken ist, schon ehe man dahin gelangt, mittelst eines Nadelstichs einen Tropfen Blut davon zu bekommen, ihre Gestalt verändert und unregelmässige Form angenommen. Aus dieser Ursache erklärt Gulliver die vielen Verschiedenheiten, die von verschiedenen Beobachtern angegeben werden.

Blutbraun
Haemaphaein.

Simon**) gibt an, dass er im Blute einen neuen, gefärbten Bestandtheil entdeckt habe, dessen Lösung in dem Blutwasser er den Stich ins Gelbe zuschreibt, welchen dieses nach der Abscheidung des Blutkuchens besitzt. Er nennt ihn *Haemaphaein*. Man erhält ihn auf folgende Weise: Getrocknetes Blut wird mit kochendem Wasser ausgelaugt, wieder getrocknet und zu feinem Pulver gerieben. Dieses wird mit Aether ausgekocht, so lange dieser noch etwas auflöst; darauf wird

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XVI, 23, 105, 195. XVII, 325.
**) Simon's Handbuch der angew. med. Chemie, I, S. 328.

das Ungelöste mit kochendem Alkohol von 0,833 spec. Gewicht, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen, und dieses so lange wiederholt, als sich noch etwas auflöst. Die säuerliche Lösung in Alkohol wird mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, abdestillirt, im Wasserbade eingetrocknet, mit ein wenig ammoniakhaltigen Alkohol vermischt und auch dieser wieder ausgetrieben. Dann wird der Rückstand mit Aether behandelt, welcher sich braun färbt und ein Gemisch von Fett und Blutbraun auflöst. Hierauf wird der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen, welches gelb wird und Salze und Alkoholextract mit ein wenig Blutbraun auflöst. Zuletzt wird der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, welcher braun wird und Blutbraun mit ein wenig Hämatin auflöst. Nach Verdunstung der Lösung bis zur Trockne zieht kalter Alkohol Blutbraun, mit Zurücklassung von Hämatin, aus.

Der Alkohol lässt beim Verdunsten das Hämaphaein rein zurück in Gestalt einer braunen Masse, die sich schwierig zu Pulver reiben lässt, welches eine etwas hellere braune Farbe hat. Von höherer Temperatur wird es ohne zu schmelzen zersetzt, wobei es ammoniakalische Dämpfe ausstösst, sich entzündet, mit leuchtender Flamme verbrennt und wenig Asche zurücklässt, in welcher kaum eine Spur von Eisen enthalten ist. Wasser löst sehr wenig davon auf und färbt sich gelb, kochendes Wasser wird davon dunkelgelb und setzt das Aufgelöste beim Verdunsten in braunen Flocken ab. Von kaltem Alkohol wird es leicht mit braunrother Farbe aufgelöst, und diese Lösung setzt es ebenfalls beim Verdunsten in Flocken ab.

Aether färbt sich damit schwach gelbbraun. Von seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien ist nicht mehr angegeben worden, als dass es sich reichlicher in einem Wasser löst, welches mit Alkali vermischt ist, und dass die Farbe sich weder dadurch, noch durch Säuren verändert. Seine Auflösung in Alkohol, verdünnt mit so vielem Wasser, als ohne Trübung hinzugefügt werden kann, gibt mit den Salzen der Oxyde von Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei und Eisen braune Niederschläge, und diese Niederschläge sind nicht löslich in Essigsäure.

Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob dieser Körper als solcher wirklich ein Bestandtheil des gesunden Bluts, oder ob er nicht vielmehr ein durch die analytische Methode hervorgebrachtes Product der Metamorphose ist. Das letztere will am wahrscheinlichsten erscheinen, weil zur Färbung des Blutwassers der darin aufgelöste gelbe extractive Stoff hinreicht. Das, was bei der Bereitung des Blutbrauns zurückbleibt, ist nun nach Simon reines Hämatin im coagulirten Zustande. Simon gibt daher diese Bereitungsmethode des reinen Hämatins als die zuverlässigste an.

Hämatin.

In Betreff des Globulins, von dem Simon gefunden zu haben glaubt, dass es mit dem Käse aus Milch, oder dem Caseïn (Jahresb. 1841, S. 550), identisch sei, und dass auch der Krystallkörper im Auge Caseïn enthalte, so hat Simon, veranlasst durch die Einwendungen, welche ich gegen die Vereinigung von Körpern gemacht habe, welche ihre bestimmten eigenthümlichen Charactere besitzen, ungeachtet sie sich ein-

Globulin.

ander in vielen Stücken ähnlich sind, verschiedene recht interessante Versuche angestellt, um dem Globulin oder dem Hauptbestandtheil der Krystalllinse durch Zusatz von Milchzucker und Lab den Character von Käse, und umgekehrt dem Käse durch Wegnahme derselben die des Globulins zu ertheilen *). In Rücksicht auf diese Versuche verweise ich auf sein Buch, da sie noch nicht als entscheidend betrachtet werden können.

Analysen von Blut.

Simon **) hat ferner Analysen mit dem Blute von verschiedenen Thierarten angestellt. Die Zahlenresultate sind in der folgenden tabellarischen Uebersicht enthalten:

---

*) Simons Handb. der angew. med. Chemie, I, 85. Auch im Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 257.

**) Archiv der Pharm. XVIII, 35. XXI, 269.

Art des Bluts.	Wasser.
Ein gesunder Jüngling von 17 Jahren . . .	791,900
Eine gesunde Frau von 28 Jahren	798,656
Ein Mädchen von $2\frac{1}{2}$ Jahr	757,831
Eine 40jährige an Pneumonie leidende Frau . .	839,848
Ein 40jähriger an Pneumonie leidender Mann .	803,179
Ein fast 60jährig. Mann mit anfangender Lungensucht	803,404
Ein 50jähriger Mann mit Diabetes	794,663
Eine 20jährige Frau mit Diabetes	789,490
Ein 40jähriger Mann mit Morb. Brightii . .	830,590
Ein 20jähriger Mann mit Morb. Brightii . .	826,891
Ein 30jähriger Mann mit Morb. Brightii . .	823,461
Eine 20jährige schwangere Frau	806,898
Menstrualblut	785,000
Blut eines Pferdes mit Rotz, aus der Carotis .	—
— — — — — aus Ven. Jug. .	—
— — — — — aus Ven. Port. .	—
Arterielles Blut eines Pferdes mit Rotz . . .	760,084
Venöses Blut eines Pferdes mit Rotz . . .	757,351
Pfortaderblut eines Pferdes mit Rotz . . .	724,972
Venöses Blut eines Pferdes mit Rotz	806,563
Blut desselben Pferdes	808,809
Gesundes Ochsenblut	795,000
Gesundes Kalbsblut	777,279
Blut von Cyprinus Carpio	872,000
Blut von Cyprinus Tinca	900,000
Blut von Bufo variabilis	848,200
Chylus von einem Pferde	940,670

Fester Rückstand	Fibrin.	Fett.	Albumin.	Globulin.	Haematin.	Extractivstoffe und Salze.
208,100	2,011	1,978	75,590	105,165	7,181	14,174
201,344	2,208	2,713	77,610	100,890	5,237	9,950
242,269	—	3,393	109,080	106,650	8,726	14,500
160,152	9,152	2,265	100,415	34,730	1,800	8,003
196,821	5,632	4,336	121,721	52,071	2,752	10,309
195,009	3,443	0,697	102,100	74,948	2,466	11,258
205,337	2,432	2,010	114,570	66,330	5,425	11,570
210,510	2,370	3,640	86,000	98,500	5,100	14,900
169,420	7,046	2,403	103,694	40,151	3,808	12,348
173,109	3,060	1,860	109,432	41,300	4,377	13,280
176,539	5,000	2,520	97,010	54,090	5,100	12,819
182,322	2,102	3,041	72,200	89,300	7,600	7,980
208,170	—	2,580	76,540	109,650	10,750	8,600
—	—	0,800	34,000	58,000	2,100	3,000
—	—	1,000	37,500	56,200	2,300	4,000
—	—	1,200	35,000	57,800	2,500	4,500
239,952	11,200	1,856	78,880	136,148	4,872	6,960
242,649	11,850	2,290	85,875	128,698	5,176	9,160
257,028	8,370	3,186	92,409	152,592	6,600	11,880
199,437	4,747	5,149	62,272	95,937	4,254	12,454
191,191	9,011	4,820	103,740	54,600	4,360	14,650
205,000	—	5,590	95,050	83,836	6,335	11,181
222,721	2,600	4,191	83,925	105,925	24,44	
128,000	—	2,967	83,850	21,410	3,225	6,129
100,000	—	4,630	68,800	13,800	1,850	2,770
151,800	—	9,607	112,330	21,860	7,893	2,429
59,330	0,440	1,186	42,717	0,474		8,360.

Zur Bestimmung des Fibringehalts liess Simon das Blut in einer Flasche auffangen, welche Metallstücke enthielt, die vorher gewogen worden waren, zuerst für sich und dann mit der Flasche, die wieder gewogen wurde, nachdem das Blut darin aufgesammelt worden war. Diese Metallstücke überzogen sich beim Schütteln in dem Blut mit Fibrin, welches dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit den Metallstücken gewogen, wodurch Verlust vorgebeugt wurde. Im Menstrualblute pflegt Fibrin zu fehlen. Eine besonders beigefügte Bemerkung sagt, dass der Blutkuchen, welcher sich ohne Fibrin nicht bilden kann, 8,3 Proc. Hämatin enthielt. Versucht man danach den Fibringehalt zu berechnen, bei Anwendung der Zahl 10,75 (Hämatingehalt in 100 Th. Blut), so setzt diese einen Blutkuchen von 129,52 voraus, worin, nach Abzug des Hämatins und Globulins, dann 9,12 Fibrin enthalten sein müssen. Werden aber die bei der Analyse gefundenen Quantitäten summirt, so geben sie 208,120, also bleibt fast nichts für das Fibrin übrig.

Veränderte Zusammensetzung des Bluts in Krankheiten.

Ueber die Veränderung des Bluts in vielen Krankheiten haben Andral und Gavarret *) eine ausführliche chemische Untersuchung angestellt, über die ich hier keinen speciellen Bericht liefern kann, da ihre Einzelheiten gänzlich ins Bereich der Pathologie gehören. Ihre Arbeit umfasst die Untersuchungen des Bluts von 200 Kranken und nach 360 Aderlässen. Es ist klar, dass bei einer Arbeit, die so im Grossen vorgenommen

*) Annal. de Chem. et de Phys. LXXV, p. 225.

wird, nicht die specielle Genauigkeit erreicht werden kann, welche bei eigentlichen Analysen erforderlich ist, und diese kann zum pathologischen Behuf nur in gewissen, weniger zahlreichen Fällen nöthig sein; aus diesem Grunde haben sie die kürzeste Analysir-Methode des Bluts gewählt, die nämlich welche von Dumas und Prevost (Jahresb. 1825, S. 220) angewandt wurde, und welche darin besteht, dass man ein bestimmtes Gewicht Blut sich in Blutkuchen und Blutwasser trennen, und den ersteren gut abtropfen lässt, worauf er getrocknet und gewogen wird. Das Blutwasser wurde ebenfalls zur Trockne verdunstet, der Rückstand gewogen, zu Asche verbrannt und diese gewogen. Die Quantität des Fibrins wurde aus einer anderen Quantität desselben Bluts durch Schlagen bestimmt, und, nachdem es getrocknet und gewogen worden war, von dem Gewicht des Kuchens abgezogen, worauf der Rückstand für das Gewicht der Blutkörperchen genommen wurde; durch Abziehung des summarischen Gewichts der getrockneten Stoffe von dem des Bluts wurde das Gewicht des Wassers erhalten. Eine jede Analyse dieser Art umfasst nur folgende 5 Bestimmungen, nämlich die des Wassers, Fibrins, der Blutkörperchen, der in dem Blutwasser aufgelösten organischen Körper und der unorganischen Stoffe darin. Durch Vergleichungen dieser Analysen unter sich, bekömmt man einen Begriff von den Veränderungen der relativen Quantitäten der Bestandtheile, welche jede besondere Krankheit begleiten, und dadurch ist ein grosser Schritt gethan für die Anwendung der zoochemischen Forschungen in der Heilwissenschaft. Darauf aber wird

ein anderer erforderlich, welcher weit grössere chemische Genauigkeit und grössere Bekanntschaft mit der Thierchemie verlangt, als die hier in Rede stehenden Versuche, nämlich kleine Quantitäten von, der Blutmasse fremden Stoffen aufzusuchen, welche gewisse Krankheiten characterisiren, z. B. Traubenzucker bei Diabetes, Gallenfarbstoff in der Gelbsucht, u. s. w.

Andral und Gavarret haben ihre Arbeit nach den Krankheits-Zufällen geordnet, bei welchen der eine oder andere von den angeführten Bestandtheilen der Quantität nach abweichend oder unverändert gefunden wurde. Die erste Klasse umfasst die Krankheiten, *bei welchen Fibrin in grösserer Menge als im natürlichen Zustande vorhanden ist*; dahin gehören alle inflammatorischen Fieber, so wie auch chronische grössere inflammatorische Zufälle, Rheumatismus acutus, schwerer chronischer Rheumatismus, Erysipelas (Rose), Lungensucht, besonders von tuberculöser Natur. Hiermit stimmen auch Simons vorhin angeführte Analysen überein. Die andere Klasse umfasst die ganze Anzahl von nicht inflammatorischen, intermittirenden, remittirenden, anhaltenden und von Eruptionen begleiteten Fiebern, *bei denen das Fibrin in unverändertem Zustande bleibt, oder an Quantität abnimmt, und die Blutkörperchen sich entweder in unveränderter Quantität erhalten oder darin zunehmen.* Die dritte Klasse umfasst die Chlorosis, *worin die Quantität der Blutkörperchen abnimmt*, und die vierte die Bright'sche Krankheit in den Nieren, wenn Albumin mit dem Harn weggeht, wobei *Albumin in dem Blutwasser im abnehmenden Verhältnisse*

gefunden wird. Aber in diesen Fällen zeigen sich Simon's Analysen abweichend, weil in allen 3 Fällen das Albumin im grösseren Verhältnisse und das Globulin mehr als um die Hälfte vermindert vorhanden ist. Die äussersten der von ihnen beobachteten Verhältnisse sind folgende: Fibrin variirt zwischen 1 und 10 Tausentel vom Gewicht des Bluts, die Blutkörperchen zwischen 21 und 185, der feste Rückstand des Serums zwischen 57 und 104 und das Wasser zwischen 725 und 875 bis 900.

Bei Krankheiten von gemischter Natur erleiden die Bestandtheile des Bluts in Betreff ihrer Quantität auch die Veränderungen, welche beide Krankheitsformen bezeichnen. — Die Verminderung, welche die Blutkörperchen durch Aderlässe erleiden, ist bei verschiedenen Menschen sehr ungleich, so dass sie, wenn sie sich bei einer Person um 2 Proc. vermindern, sich bei einer anderen, unter dem Anscheine nach gleichen Umständen, um 50 Proc. vermindern kann.

Weisses Blut.

Mareska*) hat ein weisses, milchähnliches Blut untersucht, dessen Serum das Lackmuspapier röthete und in 100 Th. 4,2 Fett, 6,4 Albumin, 1,0 Wasserextract mit Salzen, 0,9 Alkoholextract und 87,5 Wasser enthielt. Die Ursache der sauren Reaction bestand in dem Vorhandensein der Menge von sauren Salzen der fetten Säuren.

Gehirn.

Ueber die Natur der mehreren Arten von Fett, welche Couërbe (Jahresb. 1836, S. 442) im Gehirn gefunden hat, sind mehrere neue Arbeiten

*) Journ. de Ch. Med. VI, p. 65.

vorgenommen worden. Simon*) hat Couërbe's Versuche wiederholt und im Ganzen dieselben Resultate erhalten. Dagegen hat Fremy**) angegeben, dass das Gehirn, ausser Cholesterin und gewöhnlichem Fett, eine neue fette Säure enthalte, theils frei, theils an Alkali gebunden, welche er Acide cerebrique, *Cerebrinsäure* genannt hat.

Fremy zerschneidet das frische Gehirn in kleine Stücke, kocht diese mehrere Male mit Alkohol aus und giesst ihn noch warm wieder ab, worauf das Ungelöste mehrere Tage lang mit Alkohol übergossen stehen bleibt. Das Ungelöste ist nun erhärtet, so dass es ausgepresst werden kann. Die ausgepresste Masse wird mehrere Male mit Aether ausgekocht, so lange sich darin noch was auflöst, die Aetherlösungen bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, welcher gewöhnliches Elaïn, Cholesterin, Cerebrinsäure, Oelsäure und Margarinsäure auszieht, und aus dieser Lösung fallen beim Erkalten Cholesterin und Cerebrinsäure zusammen nieder, die mit kaltem Aether geschieden werden, indem dieser das Cholesterin auflöst mit Zurücklassung der Cerebrinsäure, verunreinigt mit zweifach cerebrinsaurem, margarinsaurem und ölsaurem Alkali. Sie wird nun mit Alkohol, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist, gekocht, um das Alkali in Gestalt von schwefelsaurem Salz abzuscheiden, worauf die Cerebrin-

*) Handb. der med. Chemie, I, p. 292. Auch Journ. für pract. Chemie, XX, p. 271.

**) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 769.

säure beim Erkalten niederfällt, während Oelsäure und Margarinsäure in der Lösung zurückbleiben, die man mit Ammoniak sättigt und verdunstet, wobei ein wenig Elaïn niederfällt, und aus der Ammoniakseife, welche sich aufgelöst erhält, können dann Oelsäure und Margarinsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden werden.

Der Theil des Gehirns, welcher von Aether nicht aufgelöst wurde, ist Albumin, verunreinigt durch cerebrinsaures Alkali. Er wird mit Alkohol, der mit ein wenig Salzsäure versetzt worden ist, gekocht, wobei sich die Cerebrinsäure in dem Alkohol auflöst und beim Erkalten daraus wieder niederfällt.

Die Cerebrinsäure ist in Betreff ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung noch nicht beschrieben worden.

Diese Versuche sind zu einer Streitfrage zwischen Couërbe und Fremy geworden. Couërbe hat erklärt, dass der, welcher seine Versuche wiederhole, immer dieselben Resultate erhalten werde, wie er, was auch Simon's Versuche darlegen, abgesehen dass die älteren Versuche von Vauquelin, L. Gmelin und Kühn auch damit übereinstimmen. Fremy hat dagegen erklärt, dass Couërbe's Eléencéphol mit cerebrinsaurem Natron verunreinigtes Elaïn, dessen Cephalote ein ähnliches Gemisch verunreinigt mit Albumin, und dass dessen Stéaroconote ein Gemisch von Albumin mit cerebrinsaurem Natron sei. Die Cerebrinsäure enthält Phosphor aber keinen Schwefel. Der Schwefel, welchen Couërbe in den von ihm untersuchten Fettarten gefunden hat, gehört dem darin eingemischten Albumin an.

Die über diesen Gegenstand bis jetzt mitgetheilten Nachrichten sind noch zu unvollständig, um ein Urtheil darüber begründen zu können.

Speichel. Analysen desselben.

Simon*) hat Analysen vom Speichel angestellt und in 1000 Th. davon gefunden:

	Speichel von einem gesunden Menschen.	Derselbe, während der Salivation. Er war sehr dick.	Derselbe von einem Pferde mit Rotz. Der Speichel wurde aus dem Duct. Stenonianus genommen.
Ptyalin mit Extract	4,375	3,600	4,442
Fett mit Cholesterin	0,325	6,940	0,120
In Alkohol lösliches Extract	—	4,570	—
In Wasser lösliches Extract mit Salzen	2,450	—	7,178
Caseïn	—	—	5,422
Albumin	—	7,770	0,601
Schleim	1,400	—	—
Wasser	991,225	974,120	982,357

Da Simon die Benennung des Caseïns weiter ausdehnt, als auf das, was allgemein darunter verstanden wird, so kann der hier als Caseïn angegebene Stoff etwas anders gewesen sein, wie gerade Käse, z. B. Globulin, besonders da ein Theil davon während der Verdunstung coagulirt wurde. Das Ptyalin aus dem Speichel des Pferdes wurde durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt**), was nicht der Fall ist mit dem Speichel des Menschen; aber es scheint nicht untersucht worden zu sein, ob das Gefällte Ptyalin enthielt,

*) Vom Verf. privatim mitgetheilte gedruckte Tabelle über seine Analysen thierischer Flüssigkeiten.

**) Handbuch der med. Chemie, I, p. 170.

oder ob es eine Verbindung mit einem anderen eingemischten Körper war.

Schleimhaut des Magens, Lab.

Deschamps*) hat die innere Haut des Magens von einem säugenden Kalbe, d. h. das Lab, untersucht. Nach diesen Versuchen, welche sehr undeutlich beschrieben sind, soll der Stoff, welcher die Milch gerinnen macht, etwas löslich sein in 27 procentigem Alkohol, vorzüglich wenn ein wenig Kochsalz hinzugesetzt wird. Aber nachdem die Haut 7 Monate lang in 27 procentigem Brantwein ohne Kochsalz gelegen hatte, und darauf mehrere Male 12 Stunden lang mit grossen Quantitäten Wassers macerirt und dann getrocknet worden war, konnte 1 Th. von der so getrockneten Haut 1800 Th. Milch bei + 50° zum Gerinnen bringen. Nach seinen Versuchen ist die mit schwachem Spiritus und ein wenig Kochsalz erhaltene Lösung durch Salzsäure und die drei eignen Säuren der Butter sauer. Wird diese Lösung mit ein wenig Ammoniak gesättigt so trübt sie sich, aber sie verliert nicht dabei das Vermögen, Milch zu coaguliren. Ammoniak fällt den coagulirenden Stoff in Flocken, die beim Trocknen durchscheinend werden, und dann dem Albumin oder Emulsin ähneln. Von reinem Wasser werden sie nicht aufgelöst oder aufgeweicht, wird aber ein wenig freie Salzsäure hinzugesetzt, so erhält man eine Lösung, die Milch coagulirt. Hiernach will es scheinen, als wäre der Stoff, wodurch die Milch in dem Magen der jungen Thiere coagulirt wird, von derselben Natur, wie Pepsin (Jahresb. 1841, S. 560).

*) Journ. de Pharmacie, XXVI, p. 412.

Leberthran. **Stein** *) hat einige Versuche über die Abscheidung des Jods aus echten Leberthran angestellt, aus denen zu folgen scheint, dass das Jod darin in einer anderen Form enthalten ist, als in blosser Auflösung als freies Jod oder als Jodnatrium; denn wird der echte Leberthran mit Kali verseift, und die Seife mit Kochsalz abgeschieden, so ist in der abgeschiedenen Lauge kein Jod enthalten (? W.), und löst man die Seife in Wasser und scheidet die fetten Säuren durch Schwefelsäure aus, so ist in der sauren Flüssigkeit auch kein Jod enthalten, welches dagegen den fetten Säuren mitfolgt. Sättigt man diese mit Kali oder Natron, und wird die getrocknete Masse in einem bedeckten Tiegel verkohlt, so kann durch Alkohol aus der verkohlten alkalischen Masse eine kleine Quantität Jodür ausgezogen werden. **Stein** betrachtet daher die Verbrennung der Seife als das einzige untrügliche Mittel, um in dem Leberthran einen Jodgehalt zu entdecken. Ein nicht jodhaltiger Leberthran, versetzt mit einer Spur Jod und dann mit Alkohol geschüttelt, gab an den Alkohol das Jod ab, was nicht mit dem natürlichen jodhaltigen Leberthran geschieht, und als er mit Kali verseift und die Seife mit Kochsalz abgeschieden wurde, so fand sich Jod in der Mutterlauge und ebenfalls in den mit Schwefelsäure abgeschiedenen fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen würde man zu dem Schluss geführt werden, dass jodhaltiger Leberthran eine kleine Portion von einer fetten Säure enthalte, in welcher Jod als Bestandtheil

*) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 308.

enthalten ist, auf ähnliche Weise, wie wir nun wissen, dass fette Säuren bei der Behandlung mit Chlor Salzsäure bilden, während eine Portion Chlor die Stelle des abgeschiedenen Wasserstoffs einnimmt.

Meconium.

F. Simon *) hat das Meconium eines neugebornen Kindes untersucht. Es war grün, zähe und klebrig. In Wasser quoll es sehr auf und zeigte dann unter dem Mikroskope theils eine Menge von Zellen des Epitheliums, theils runde Körper, der Form nach ausgelaugten Blutkörperchen ähnlich, und ausserdem feine Krystallschuppen von Cholesterin. Es roch schwach, aber nicht unangenehm, und schmeckte fade, etwas süsslich. Aether zog daraus ein farbloses Fett aus, wahrscheinlich Cholesterin, Alkohol wenig Extractivstoffe und Gallenharz; mit Wasser vermischter Alkohol Caseïn und Picromel, und aus dem Rückstande löste mit Schwefelsäure vermischter Alkohol Gallengrün auf. 100 Th. getrockneten Meconiums wurden bestehend gefunden aus:

Cholesterin	16,0
Extractivstoffen und Gallenharz	14,0
Caseïn	34,0
Picromel	6,0
Gallengrün	4,0
Schleim, Zellen vielleicht auch Albumin	26,0.

Faeces von einem 6 Tage alten Kinde.

Simon **) hat ferner die Faeces eines 6 Tage alten Kindes analysirt. Sie waren breiförmig, gelb, rochen stark nach saurer Milch, und zeigten eine Menge geronnenen Caseïns, so wie Fett-

*) Archiv der Pharmac. XXII, p. 39.
**) A. a. O. XXII, p. 40.

kugeln, wodurch das Ganze beim Trocknen zu einer fettähnlichen Masse schmolz. Aether zog ein Fett aus, welches fester als Butter war. Simon glaubt, dass es kein Cholesterin enthalte, weil es sich verseifen lässt, ohne dabei Cholesterin abzuscheiden; aber dies ist auch der Fall mit solchem Gallenfett, welches Cholesterin enthält. Aus den getrockneten Faeces zog Aether 52 Proc. von diesem farblosen Fett aus. Alkohol zog 16 Proc. eines Gemisches von Biliverdin, Fett und Gallenharz aus, und liess 18 Proc. coagulirten Caseïns, Schleim u. s. w. zurück. Die fehlenden 14 Proc. wurden hauptsächlich für Wasser genommen.

Krystallkörper im Auge.

Simon*) hat den Krystallkörper aus dem Auge des Pferdes und des Ochsens untersucht. Bekanntlich coagulirt eine Lösung der Bestandtheile des Krystallkörpers in der Wärme auf dieselbe Weise, wie Globulin aus Blutkörperchen, was die Vermuthung veranlasste, dass der Krystallkörper vollkommen von Hämatin befreites Globulin enthalte. Simon hat gezeigt, dass eine solche Gleichheit in der Zusammensetzung dieser Körper wirklich stattfindet. Wird der Krystallkörper mit Wasser zerrieben und von dem Zellgewebe abfiltrirt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet und dann zuerst mit Aether behandelt, um Fett daraus auszuziehen, hierauf mit Alkohol von 0,845 bis 0,855, um Extractivstoffe und Salze auszuziehen, und zuletzt mit verdünntem Alkohol von 0,925 bis 0,915 specif. Gewicht auskocht, so

*) Simon's Handbuch der med. Chemie, I, p. 76.

lange dieser kochend abgegossen sich noch beim Erkalten trübt, so löst er eine grosse Portion von dem eingetrockneten Stoff auf, mit Zurücklassung eines anderen Theils; das Aufgelöste hat verschiedene Eigenschaften, welche dem Caseïn aus Milch ähnlich sind, wiewohl es sich in anderen Eigenschaften, z. B. beim Kochen coagulirt zu werden, davon unterscheidet. Das, was auf diese Weise von kochendem Spiritus vini nicht gelöst wurde, hält Simon für Albumin. Wird die spirituöse Lösung mit Wasser verdünnt, so löst sich das beim Erkalten darin Gefällte wieder auf und man kann durch gelinde Wärme den Alkohol entfernen und so eine Lösung in Wasser bekommen. Diese verträgt nicht das Verdunsten bis zur Trockne, ohne dass nicht ein grosser Theil seine Eigenschaft verliert, sich auf's Neue aufzulösen. Es ist demnach sehr die Frage, ob das nach der ersten Eintrocknung ungelöst Bleibende für Albumin oder für ein in den unlöslichen oder coagulirten Zustand übergegangenes Krystallin zu halten ist. Die procentischen Resultate seiner Analysen des Krystallkörpers sind von dem des

	Ochsens	Pferdes
Extractivstoff mit Kochsalz und anderen Salzen	0,495	0,426
Fett	0,045	0,142
Albumin	23,290	23,531
Krystallin	10,480	14,200
Wasser	65,762	60,000.

Knochen.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 578, an, dass Rees Ursache zu haben glaubte, meine Angabe über einen Gehalt an Fluorcalcium in

der Knochenerde für ungegründet zu erklären. Erdmann *) hat Knochen auf einen Gehalt an Fluorcalcium untersucht und gefunden, dass es darin enthalten ist.

Rees **) hat Analysen von einigen Knochen bei Osteomalacie mitgetheilt und gefunden

Rückenwirbel 26,13 Knochenerde u. 57,42 Organ. Materie
Rippe . . 30,00 — . 70,00 , —

Es ist nicht angegeben worden, was hier an 100 Theilen fehlt. Rees's Knochenanalysen sind im Allgemeinen mit dem Fehler behaftet, dass er den gewogenen Thierstoff nicht völlig ausgetrocknet hat. Er glaubt gefunden zu haben, dass die Knochenerde von kranken Knochen bemerkenswerth weniger phosphorsaure Kalkerde enthalte, als die von gesunden.

Chondrin. Vogel D. J. ***) hat verschiedene Versuche über das Verhalten des Chondrins zu Säuren angestellt, aus denen das Resultat hervorgeht, dass eine Lösung von Chondrin durch alle Säuren gefällt wird, und dass die meisten Fällungen sich auch in dem geringsten Ueberschuss an Säure wieder auflösen. Zur Hervorbringung eines Niederschlags reicht es meistens schon hin, einen Glasstab in die verdünnte Säure zu tauchen und dann damit die Chondrinlösung umzurühren, die sich dann oft durch einen einzigen Tropfen Säure, welcher mehr hinzugesetzt wird, wieder aufklärt. Ver-

---

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 446.
**) Journ. de Ch. Med. VI, p. 70.
***) Journ. für pract. Chemie, XXI, p. 426.

schiedene Säuren geben jedoch ᵃNiederschläge, welche ein Ueberschuss an Säure nicht wieder auflöst. ᶜ Phosphorsäure löst den Niederschlag wieder auf, ᵃ und ᵇ Phosphorsäure lösen ihn nicht, und Arseniksäure und schweflige Säure auch nicht. Durch Kohlensäuregas kann, wenn es in hinreichender Menge eingeleitet wird, das Chondrin ganz ausgefällt werden, und ein Ueberschuss der Säure löst das Ausgefällte nicht wieder auf, aber sammelt man es auf einem Filtrum, so dunstet die Kohlensäure davon weg und das Chondrin löst sich dann wieder auf. Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Mellithsäure lösen die Niederschläge ebenfalls nicht wieder auf, welche durch sie gebildet werden. In der Lösung des Knochenleims entstehen durch Säuren keine Niederschläge.

Extractähnliche Thierstoffe.

Ueber die extractähnlichen Stoffe aus Fleisch, Blut, Milch, Harn u. s. w. hat Simon *) verschiedene Versuche angestellt, um sie gehörig unterscheiden zu können. Diese Untersuchung ist eben so schwierig als wichtig. Die Resultate, zu denen er durch diese Arbeit, welche er weiter auszuführen gedenkt, gekommen ist, sind noch nicht so entscheidend, wie zu wünschen ist. Ich muss daher auf sein Buch verweisen.

Wolle.

Chevreul **) hat die rohe Merino-Wolle untersucht und darin nach dem Trocknen bei + 100° gefunden:

*) Handb. der med. Chemie, I, p. 125.

**) Journ. de Pharmac. XXVI, p. 123.

Erdigen Stoff, der sich aus dem Wasser, womit sie gewaschen wird, absetzt	26,06
Wollschmiere, löslich in kaltem Wasser . . .	32,74
Eigenthümliche Fettarten	8,57
Erdige Stoffe, durch Fett darauf befestigt . . .	1,40
Eigentliche Wolle	31,23

Nachdem die Wolle mit reinem destillirten Wasser von allem, was dadurch weggeschafft werden kann, befreit worden ist, bleibt das *Fett* darauf zurück, was mit kochendem Alkohol ausgezogen wird. Dieses Fett ist von eigner Natur. Es enthält ein Stearin und ein Elaïn, welche Chevreul Stearerin und Elaërin (von ἔρια, Wolle) nennt. Es ist nicht verseifbar, aber durch Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten löst es sich von der Wolle ab und bildet mit ihnen eine Emulsion. Das Stearerin hat seinen Schmelzpunkt bei + 60°, das Elaërin bei + 15°. *100* Th. Alkohol von 0,805 lösen bei + 15° nur 1 Th. Stearerin aber 7 Th. Elaërin, wodurch sie geschieden werden können. Keins von beiden enthält Schwefel oder Phosphor.

Chevreul scheint zu vermuthen, dass die Wolle aus eigentlichem Wollhaare und noch einer Substanz bestehe, welche Schwefel als einen ihrer Bestandtheile enthält, und welche durch wiederholte Macerationen mit schwacher Kalkmilch ausgezogen werden kann. Nach 28 Macerationen mit schwacher Kalkmilch, wovon jede 48 Stunden lang dauerte und wobei zwischen jeder die Wolle mit Salzsäure gewaschen wurde, erhielt er eine schwefelfreie Wolle, deren Zusammenhang aber bedeutend vermindert worden war. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der Schwefel hier

ein Bestandtheil der Wolle ist, gleichwie von Albumin, welches durch Abscheidung des Schwefels in Proteïn übergeht, und dieses gilt gleichfalls für Haare, Nägel, Horn und Oberhaut, die alle aus demselben Thierstoff bestehen. Dieses wird wahrscheinlich in Zukunft durch die Elementar-Analyse dieses Gewebes vor und nach der Abscheidung des Schwefels aufgeklärt werden.

Smegma Praeputii.

Stickel *) hat eine anatomische, chemische und physiologische Untersuchung der käseähnlichen Hautschmiere, welche sich zwischen der Glans und dem Praeputium absondert, mitgetheilt. Aus dieser sehr dürftigen Untersuchung wird gefolgert, dass das aus dem Smegma durch Aether ausgezogene Fett nicht verseifbar sei, was mit der Analogie von dem Fett auf der Wolle übereinstimmt, und dass ein Theil von dem käseähnlichen Thierstoffe in verdünntem warmen Alkohol löslich sei und verschiedene Eigenschaften des Caseïns besitze. Im Uebrigen gibt er als Bestandtheil des Smegma an: Thierisches Gummi (wovon er mehrere Arten zu kennen scheint) und Fibrin. In der Asche des Smegma fand er merkwürdigerweise *milchsaures Ammoniak* und phosphorsaure Kalkerde mit Spuren von Kochsalz und schwefelsaurem Natron.

Harn.

Lecanu **) hat verschiedene, den Zustand des Harnstoffs im Harn betreffende Angaben widerlegt. Persoz hatte behauptet, dass dieser Körper erst während der Verdunstung gebildet werde durch den Einfluss der Wärme, und führte als Beweis

*) Archiv der Pharm. XXI, p. 203.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV, p. 90.

dafür an, dass wenn der Harn durch Gefrieren concentrirt würde, Salpetersäure dann keinen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff darin bewirke. Lecanu hat diese Angabe geprüft und ungegründet gefunden. Aus gesundem Harn kann selbst ohne alle Concentrirung salpetersaurer Harnstoff ausgefällt werden, wenn er mit seiner halben Volum-Menge Salpetersäure vermischt wird.

Morin hatte angegeben, dass der Harn *einen* eignen Stoff enthalte, welchen er salzsaures *Uril* nannte (Jahresb. 1838, S. 368), aus dem sich der Harnstoff bei der zu seiner Abscheidung *erforderlichen* Operation bilden solle. Lecanu hat Morin's Versuche wiederholt und gezeigt, dass sein salzsaures Uril nichts anderes ist, als ein Gemenge von Harnstoff und Salmiak.

Endlich hat er auch Cap's und Henry's im letzten Jahresberichte angeführte Angabe geprüft, zufolge welcher der Harn milchsauren Harnstoff enthalten sollte, welcher krystallisirt abgeschiedene werden könne, wenn der klare syrupdicke Rückstand vom eingekochten Harn mit wasserfreiem Alkohol vermischt werde. Lecanu hat jedoch auf diese Weise keine Krystalle von diesem Salz erhalten können, sondern er hat gefunden, dass das auf diese Weise sich abscheidende Krystallinische, mit wasserfreiem Alkohol gehörig gewaschen, aus unorganischen Salzen besteht; auch hat er aus eingekochtem Harn mit einem Gemisch von Alkohol und Aether keinen milchsauren Harnstoff ausziehen können, sondern er behauptet, dass Milchsäure und Harnstoff in unverbundenem Zustande vorhanden seien. Aber wenn es auch nicht glückt, die Verbindung kry-

stallisirt zu erhalten, so kann es schwerlich richtig sein zu behaupten, dass Harnstoff und Milchsäure zusammen in unverbundenem Zustande vorkommen, nachdem es bekannt geworden ist, dass der Harnstoff im Allgemeinen mit Säuren Verbindungen eingeht *).

Simon **) hat eine Untersuchung angestellt über die Quantität des Harnstoffs im Harn unter verschiedenen pathologischen Zuständen. Seine Methode für diese Bestimmung besteht in Folgendem: 10 Grammen Harn werden im Wasserbade zur dickflüssigen Syrupconsistenz verdunstet, dieser Syrup mit 15 Grammen wasserfreien Alkohols übergossen, die Lösung in Alkohol abfiltrirt und das Filtrum mit dem Rückstande mit wasserfreiem Alkohol gewaschen. Die erhaltene Alkohollösung wird auf dieselbe Weise zur Syrupconsistenz verdunstet und mit einigen Tropfen Wasser vermischt, so dass alles völlig aufgelöst ist. Das Gefäss wird in mit Eis vermischtes Wasser gesetzt und mit so viel Salpetersäure vermischt, dass, nachdem der salpetersaure Harnstoff sich abgesetzt hat, einige Tropfen Flüssigkeit darüber stehen. Die Krystalle werden dann auf ein tarirtes Filtrum genommen, zwischen Löschpapier ausgepresst, bei + 40° getrocknet, gewogen, und danach der Gehalt an Harnstoff berechnet. Simon tarirt das Filtrum mit einem anderen von genau derselben Grösse. Dies kann getadelt werden,

*) Ich habe aus einer grösseren Menge bis zur Syrupdicke eingedampften Harns nach längerem Stehen, ohne weitere Behandlung, grosse Krystalle von unverbundenem Harnstoff angeschossen erhalten. W.

**) Archiv der Pharmac. XXII, p. 35.

weil zwei gleich grosse Filtra niemals gleich viel wiegen, auch wenn sie von Maschinenpapier sind. Besser ist es, das bei + 40° getrocknete Filtrum erst vor der Anwendung zu wiegen. Das Minimum des Harnstoffs bei Simon's Versuchen war 1 und das Maximum 4,75 Proc. Der Harn eines Pferdes mit Rotz enthielt 9,5 Proc., aber von einem anderen, an derselben Krankheit leidenden Pferde wurden nur 4,6 Proc. erhalten.

Cap und Henry*) haben in der, aus den Bestandtheilen des Harns bestehenden weissen Masse der Truthahn-Excremente erkennbaren Harnstoff erhalten.

Chevallier**) hat in einem Harn, welcher aus einem durch Gries verstopften und erweiterten Harnleiter abgelassen war, einen animalischen, in der Flüssigkeit aufgeschlämmten Stoff gefunden, welcher sich in der Ruhe absetzte und dann glutinös war, stark nach Samenflüssigkeit roch und sich in Alkali auflöste. O. Henry soll vorher ein Mal einen ähnlichen Stoff im Harn gefunden haben. Mit Ammoniak wurde aus dem filtrirten Harn eine Masse gefällt, die aus Knochenerde und einer Kalkseife bestand.

Entdeckung von Blut im Harn.

Wenn der Harn mit Blut vermischt ist, so kann dies gewöhnlich schon an seiner rothen Farbe erkannt werden, oder daran, dass sich nach einiger Ruhe unaufgelöste Blutkörperchen daraus absetzen. Aber es gibt Fälle, wo die Quantität von Blut geringer ist, und wo es doch von Wichtigkeit sein kann zu erfahren, ob es wirklich vor-

*) Journ. de Pharm. XXVI, p. 202.

**) Journ. de Ch. Med. VI, p. 187.

handen ist. Seine Farbe ist dann gewöhnlich sehr dunkel, ohne aber roth zu sein. Lecanu*) hat für einen solchen Fall folgende Probe angegeben: Der Harn wird bis zum Kochen erhitzt, wobei die Bestandtheile des Bluts coaguliren; das Coagulum wird gesammelt, gewaschen, wohl ausgedrückt und mit Alkohol, dem man einen Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, gekocht, welcher schwefelsaures Hämatin auflöst, welches auf dem gewöhnlichen Wege dann aus dem Alkohol abgeschieden wird und nach der Verbrennung durch seine rothe Asche, die es zurücklässt, noch weiter erkennbar ist. Das Hämatin, welches unter diesen Umständen abgeschieden wird, schwimmt auf der Flüssigkeit in Gestalt einer schwarzen, harzähnlichen Masse, die sich in Essigäther und in ammoniakhaltigem Alkohol mit rother Farbe auflöst**).

Diabetischer Zucker.

Im Allgemeinen ist es nicht leicht, aus diabetischem Harn den Zucker völlig rein zu erhalten. Simon***) gibt dazu folgende Methode an: Der zu einem dickflüssigen Syrup abgedunstete Harn wird mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge wasserfreien Alkohols übergossen, welcher den Harnzucker grösstentheils ungelöst zurücklässt, der mit mehr Alkohol gewaschen wird. Dann wird er in wenig Wasser aufgelöst, aus der Lösung Schleim,

---

*) Journ. de Pharm. XXVI, p. 405.

**) Zunächst wäre aber doch wohl in einem solchen Falle die mikroskopische Betrachtung des Harns vorzunehmen. W.

***) Simon's Handb. der med. Chemie, I, p. 521.

Kalksalze u. s. w. durch Alkohol ausgefällt, die filtrirte Lösung eingetrocknet, der Harnzucker nun in starkem, kochenden Alkohol aufgelöst und die Lösung langsam verdunstet, wobei der Harnzucker als eine farblose Rinde von kleinen, warzenförmig gruppirten Krystallen anschiesst *).

Milch. Ueber die Zusammensetzung und verschiedene Veränderungen der Milch hat Herberger **) eine Arbeit mitgetheilt, auf die ich, was ihre speciellen Resultate betrifft, verweisen muss. Die Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften, welche Simon (Jahresb. 1839, S. 717) beim Milchzucker aus Frauenmilch und aus Kuhmilch gefunden hat, ungeachtet beide gleiche Krystallform haben, konnte Herberger nicht finden. Bei seinen Versuchen waren Geschmack, Löslichkeit und Quantität der daraus erhaltenen Schleimsäure ganz dieselben.

Simon hat die Eselinnenmilch von einem und demselben Individuum 14 Tage vor und 8 Tage nach dem Gebähren mit folgenden Resultaten untersucht:

---

*) Die grosse Krystallisations-Fähigkeit der Verbindung von Kochsalz mit diesem Zucker lässt sich vielleicht zur Darstellung des reinen Zuckers aus diabetischem Harn anwenden. Dampft man einen solchen Harn bis zur dünnen Syrupsconsistenz ab, löst dann soviel Kochsalz darin auf, als er auflösen kann und lässt ihn, ohne weiter abzudampfen, ruhig stehen, so erhält man stets eine grosse, ziemlich ungefärbte Krystallisation jener Verbindung. Man kann dieses Verhalten auch benutzen, um die Gegenwart von Zucker im Harn nachzuweisen. W.

**) Archiv der Pharmac. XXI, p. 36 und 198.

	vorher	nachher
Caseïn	2,893	2,500
Butter	0,798	0,850
Extract und Salze	1,841	—
Milchzucker	—	2,860
Albumin	18,934	12,300
Wasser	73,700	81,400

Helicin.

Figuier*) hat die Helix pomatia untersucht und gibt an, dass daraus mit Alkohol ein medicinisch wirksamer Stoff ausgezogen werden kann, welchen er *Helicin* nennt. Er gibt jedoch zu, dass er ein gemischter, fetthaltiger Körper sei. Harnsäure konnte er dagegen nicht finden. Dies hat **Mylius****) später berichtigt und gezeigt, dass sie auswendig auf dem Thier unmittelbar unter der Schale sitzt und durch Schütteln mit Wasser abgeschieden werden kann, worauf sie in der schleimigen Flüssigkeit zu Boden sinkt.

Krankheitsproducte. Eiter.

F. Simon***) hat zwei Arten von Eiter analysirt, die eine gebildet in der Harnblase einer Frau, A, und die andere in einer angeschwollenen, lymphatischen Drüse bei einem Pferde.

	A	B
Cholesterinhaltiges Fett	5,2	1,68
Albumin mit Knochenerde	40,2	17,64
Pyin, Globulin und Extractivstoff	17,0	—
Hämatin, Harnstoff und Alkoholextract	10,6	—
Spiritusextract mit Kochsalz u. s. w.	1,3	2,94
Wasserextract	13,8	1,26
Wasser	911,9	976,60.

*) Journ. de Ch. Med. VI, p. 113.

**) Journ. für pract. Chem., XX, p. 509.

***) Dessen Tabelle: Analysen thierischer Flüssigkeiten.

Er hat ferner den eiterartigen Schleim aus der Nase A, aus der Lunge B und die Tuberkeln aus einer Pferdelunge C analysirt:

	A	B	C
Cholesterinhaltiges Fett . . .	6,0	5,10	13,927
Globulinartiger Stoff mit Pyin .	13,2	—	11,400
Spiritusextract mit Salzen . .	12,0	11,09	15,200
Alkoholextract	—	6,95	—
Wasserextract	—	—	3,800
Albumin	84,0	34,80	—
Unlöslicher Stoff	—	—	144,400
Wasser	880,0	941,75	812,730.

Mikroskopische Untersuchungen über die Körperchen im Eiter und Schleim, begleitet von mehr oder weniger unbeweisbaren Schlüssen sind von Mandl*), Letellier**) und Gulliver***) mitgetheilt worden, auf deren Angaben ich glaube nur hinweisen zu brauchen.

Simon†) hat ferner eine hydropische Flüssigkeit analysirt, welche durch Incision bei einer an Morbus Brightii leidenden Person ausgeleert worden war. Sie bestand aus:

Spiritusextract mit vielen Salzen . .	10,0
Cholesterinhaltigem Fett	0,5
Albumin	7,0
Alkoholextract und Harnstoff . . .	2,0
Wasserextract mit Kalksalzen . . .	4,0
Wasser	976,0.

*) Journ. de Ch. Med. VI. 481.

**) L'Institut, 1840, p. 329.

***) Pharmac. Centralb. 1840. p. 95.

†) Dessen Tabellen.

Die Flüssigkeit, welche sich in den Blasen bei Pemphigus angesammelt hatte, bestand aus:

Cholesterinhaltigem Fett .	2,6
Albumin	48,6
Extractivstoff mit Salzen .	6,5
Pyinartigem Stoff . . .	1,9
Wasser	920,0.

Ranula.

C. Gmelin*) hat die Flüssigkeit aus einer Ranula analysirt. Sie enthielt 5,4 Proc. fester Bestandtheile und 94,6 Proc. Wasser. Die ersteren waren Albumin mit den gewöhnlichen Salzen und extractiven Bestandtheilen des Bluts, und enthielten gleichzeitig ein wenig Pyin.

Gallensteine.

Taylor**) hat einen Gallenstein von unbekanntem Ursprung untersucht, welcher in der Sammlung im College of Surgeons in London aufbewahrt wurde. Er enthielt ausser gewöhnlichen Bestandtheilen der Gallensteine, als Gallenfarbstoff, eine kleine Portion eingetrockneter Galle und Schleim in geringer Menge, hauptsächlich und bis zu 82 Proc. talgsaure Kalkerde, vermischt mit wenig margarinsaurer und ölsaurer Kalkerde. Alkohol löste auch beim Kochen sehr wenig von diesem Gallenstein auf, was beim Erkalten grösstentheils wieder niederfiel. Auch löste kaustisches Kali sehr wenig davon auf, nachdem aber die Kalkerde mit Salzsäure ausgezogen war, lösten sich die fetten Säuren sehr leicht in kochendem Alkohol und in Kalihydrat. Die Talgsäure machte die Haupt-Quantität davon aus, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass er von einem Ochsen herrührte.

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIV, p. 95.

**) L. and. E. Phil. Mag. XVII, p. 8.

Stein aus der Prostata.

E. Barruel*) hat eine Concretion aus der Prostata untersucht, die 80 Proc. phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde und 20 Proc. thierische Substanz enthielt, wovon die letztere am meisten dem coagulirten Eiweiss ähnlich war. In Rücksicht darauf, dass Laugier bei der Analyse eines ähnlichen Steins in Folge der Reaction, welche Salpetersäure darauf zeigte, vermuthet hatte, dass dieser Thierstoff Marcet's Xanthic Oxid sein könne, hat Barruel gezeigt, dass diese Reactionen mit Salpetersäure den festen Thierstoffen im Allgemeinen und vor allen anderen dem Albumin angehören.

Verknöcherte Pferdeniere.

Lassaigne**) hat eine in Knochen verwandelte Pferdeniere untersucht. Salzsäure zog Knochenerde aus, mit Zurücklassung der Niere in unveränderter Gestalt. Die Knochenerde bestand aus 77,8 Proc. phosphorsaurer und 22,2 Proc. kohlensaurer Kalkerde.

Producte der Metamorphose von Thierstoffen Leimzucker.

Ich erwähnte im Jahresb. 1840, S. 723, der Untersuchungen, welche Mulder und Boussingault über den Leimzucker angestellt hatten, wobei des letztern Resultate aus einer vorläufig der Franz. Acad. der Wissenschaften eingereichten summarischen Anzeige hergenommen worden waren. Boussingault's Versuche sind nun ausführlich bekannt gemacht worden***). Die Formeln von der ersten Angabe sind darin in die von Mulder abgeändert worden, ohne dass ein Wort über die schon 2 Jahre vorher publicirte Untersuchung

*) Journ. de Ch. Med. VI, p. 12.

**) Journ. de Ch. Med. VI, p. 233.

***) L'Institut, 1840, p. 413, und Ann. de Ch. et de Phys. 3 Ser. I, p. 257.

des letztern gesagt wird. Wenn es auch stets als ehrenvoll zu betrachten ist, wenn man sich durch richtigere Arbeiten Anderer zurechtweisen lässt, so wird doch das Ehrenvolle dadurch bedeutend vermindert, dass man versucht, den Leser glauben zu machen, dass die Veränderung ohne Kenntniss von diesen geschehen sei, wodurch doch keiner, welcher den Fortschritten der Wissenschaft folgt, zu hintergehen ist.

Zwischen Boussingault's und Mulder's Angaben ist der Unterschied, dass Boussingault die Anzahl der einfachen Atome in dem Atom des Leimzuckers verdoppelt, und dass er in den Verbindungen desselben mit Basen 1 Atom Wasser mehr bekommt, als Mulder. Des letztern Formel ist $= 2\dot{H} + C^8 H^{14} N^4 O^5$, worin die beiden Wasseratome gegen 2 Atome Basis ausgewechselt werden können. Boussingault's Formel ist $= 3\dot{H} + C^{16} H^{30} N^8 O^{11}$, worin die 3 Wasseratome gegen 4 Atome Basis ausgewechselt werden, so dass die Verbindungen des Leimzuckers mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd die Formel $4\dot{R} + C^{16} H^{30} N^8 O^{11}$ haben. In der Bleioxydverbindung hat er jedoch eben so viel Bleioxyd gefunden, wie Mulder, was besser mit dessen Formel, als mit der von Boussingault übereinstimmt.

Nach Mulder's Analysen besteht die Leimzuckersalpetersäure aus 1 Atom Leimzucker, 2 Atomen Salpetersäure und 4 Atomen Wasser $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2\dddot{\dot{N}} + 4\dot{H}$. Nach Boussingault's Analyse der im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Säure be-

steht diese aus $C^{16} H^{48} N^{16} O^{40} = C^{16} H^{30} N^{8} O^{11} + 4\ddot{\ddot{N}} + 6\dot{H}$. Getrocknet bei + 110° in einem Luftstrom, wobei sie sich ins Braune zu ziehen anfing, wurde sie bestehend gefunden aus $C^{16} H^{42} N^{16} O^{37} = C^{16} H^{30} N^{8} O^{4} + 4\ddot{\ddot{N}} + 6\dot{H}$, sie hatte also 3 Atome Wasser verloren. Wird Mulder's Formel in Element-Atome gesetzt und verdoppelt, so wird sie $= C^{16} H^{44} N^{16} O^{38}$; sie weist also 1 Atom Wasser mehr aus, als Boussingault in der so scharf getrockneten Säure gefunden hat, dass sie braun zu werden anfing. Vergleicht man dann die Einfachheit von Mulder's Darstellung mit der verwickelteren Zusammensetzungsart nach der von Boussingault, welche 4 Atome Salpetersäure und 9 oder 6 Atome Wasser auf jedes Atom der gepaarten Säure erfordert, so wird es ziemlich wahrscheinlich, dass Mulder's Vorstellung die richtigere ist.

In Rücksicht auf die Sättigungscapacität der Leimzuckersalpetersäure sind beide in so fern verschieden, dass Mulder die Sättigungscapacität ½ Mal grösser gefunden hat, wie Boussingault. Nach dem letztern ist die Sättigungscapacität mit der darin enthaltenen Salpetersäure gleich gross, ein Resultat, welches durch die Analysen der Salze von Kali, Silberoxyd und Kupferoxyd bestätigt worden ist. Das Salz von Kupferoxyd war jedoch basisch, so dass jedes Atom Salpetersäure mit 2 Atomen Kupferoxyd verbunden war. Hier liegt die grössere Wahrscheinlichkeit auf der Seite von Boussingaults Bestimmung, weil es ganz mit gewöhnlichen Verhältnissen der gepaarten Säuren übereinstimmt.

Mulder untersuchte die Barytverbindung, aber auf eine Weise, welche sehr wohl entweder eine wirklich basische Verbindung oder einen zufälligen, nicht so unbedeutenden Ueberschuss an Baryterde veranlassen konnte (Jahresb. 1840, S. 727), und es wurde aus seinen Versuchen wahrscheinlich, dass sowohl die Salpetersäure als auch der Leimzucker entsprechende Atome von der Base aufgenommen hatten.

Boussingault hat folgende Salze beschrieben: Das *Kalisalz* krystallisirt leicht, schmilzt und detonirt dabei. Das *Kupferoxydsalz* ist basisch und schiesst in schönen blauen Krystallen an. Es wird in gelinder Wärme zerstört und detonirt bei + 160°. Das *Silberoxydsalz* schiesst in farblosen Nadeln an, wird sehr leicht beim Zutritt des Lichts verändert und beim Erhitzen ohne Detonation zerstört. Wenn Boussingault's Formeln für die Berechnung der Analysen dieser Salze zu Grunde gelegt werden, so sind die Salze von Kali und Silberoxyd wasserfrei, aber das Kupferoxydsalz enthält 7 Atome Wasser. Nach Mulder's Formeln berechnet enthalten die beiden ersteren 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz, und das letztere 5 Atome Wasser auf jedes Atom Salz. Bei Boussingault's Versuchen geschah das Trocknen der Salze bei gewöhnlicher Lufttemperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Metamorphosen der Harnsäure.

Gregory*) hat einige Versuche über die Metamorphosen der Harnsäure mit oxydirenden Körpern mitgetheilt.

*) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXIII, p. 334.

Zur sicheren Bereitung des Alloxans wendet er eine farblose Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 specif. Gewicht an, in welcher die Harnsäure in kleinen Portionen nach einander aufgelöst wird, so dass die Zersetzung regelmässig geschieht, bis sich Alloxankrystalle zu zeigen anfangen. Die Flüssigkeit, welche sich dann erwärmt hat, wird nun in mit Eis vermischtem Wasser abgekühlt, wobei sie zu einem Krystallbrei wird, den man in einen Trichter bringt, dessen Röhre mit ein wenig Asbest zugestopft ist. Ist die Säure abgetropft, so werden die Krystalle mit ein wenig Wasser gewaschen, bis die durchgegangene Flüssigkeit das anfängliche Volum der Säure erreicht hat. Dann wird mehr Harnsäure hinzugesetzt und auf dieselbe Weise fortgefahren, was 4 bis 5 Mal wiederholt werden kann, so dass jedes Mal Krystalle von Alloxan erhalten werden. Diese werden im Trichter in Wasser aufgelöst welches dann bei der Verdunstung fast bis auf den letzten Tropfen Krystalle von wasserfreiem Alloxan gibt, von denen auf diese Weise 55 bis 60 Proc. vom Gewicht der Harnsäure erhalten werden können. Inzwischen muss man darauf aufmerksam sein, dass die Verdunstung in sehr gelinder Wärme geschehe, weil die Lösung ein wenig Salpetersäure enthält, auf deren Kosten sonst leicht eine Portion Alloxan in Alloxantin verwandelt wird. Die saure Mutterlauge gibt, mit mehr Salpetersäure gekocht, viel Parabansäure oder auch oxalursaures Ammoniak.

Durch Behandlung mit übermangansaurem Kali wird ein Kalisalz von einer neuen Säure hervorgebracht und die Mangansäure reducirt.

Vermischt man in Wasser suspendirte Harnsäure mit einer warmen Auflösung von diesem Salz, so entsteht ein starkes Aufbrausen, und man erhält eine gelbe Auflösung, welche ein Manganoxydulsalz aufgelöst enthält; durch grösseren Zusatz von der Auflösung des übermangansauren Kalis wird das so neugebildete Manganoxydulsalz zerstört, es fällt dann Manganoxydhydrat nieder und die Lösung wird farblos und gibt das Kalisalz der neuen Säure in Krystallen, wenn man sie verdunstet. Gregory hat die Beschaffenheit der Reaction, welche stattfindet, wenn Harnsäure auf die angeführte Weise im Ueberschuss vorhanden ist, oder der neuen Säure, welche sich in der gelben Auflösung mit Manganoxydul verbunden befindet, nicht genauer studirt, aber er hat gefunden, dass wenn sie zu gleichen Theilen angewandt werden, was sehr nahe gleichen Aequivalenten entspricht, z. B. wenn 1 Th. von dem Kalisalze in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt wird, bis sie $+ 43^{0}$ bis $+ 44^{0}$ hat, und man dann unter fortgesetztem Umrühren auf ein Mal 1 Th. Harnsäure hinzumischt, die vorher innig mit Wasser angerieben worden ist, die Zersetzung ohne Gasentwickelung geschieht, und dass das zuletzt erwähnte Salz in der Flüssigkeit enthalten ist, woraus sich Mangansuperoxyd in schwarzen, durchscheinenden Klumpen gefällt hat. Dabei scheint nichts anderes als diese neue organische Säure gebildet zu werden.

Gregory gibt von diesem Kalisalze Folgendes an. Es schiesst beim Erkalten der concentrirten Mutterlauge in schneeweissen, undurch-

sichtigen, sehr kleinen und zusammengewachsenen Prismen an, gibt bei der trocknen Destillation Cyanammonium und Ammoniak, und in dem Rückstande ist viel Cyankalium enthalten. Seine Auflösung in Wasser gibt Fällungen mit Chlorbarium, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd. Das Barytsalz ist etwas löslich im Wasser, das Kalksalz unlöslich, das Silbersalz wird beim Kochen gelb, aber nicht reducirt, und das Bleisalz verändert sich beim Kochen nicht.

Aus dem Bleisalze kann die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, worauf sie nach Verdunstung der Lösung in langen, durchsichtigen prismatischen Krystallen erhalten wird, die sauer schmecken und sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen. Mit Ammoniak geben sie ein leicht lösliches und krystallisirendes Salz. Sowohl die Säure als auch ihre Salze sind sehr beständig und werden an der Luft nicht roth, wie ein grosser Theil der übrigen Metamorphosen-Producte der Harnsäure.

Metamorphose des Aethals mit kalkhaltigem Kalihydrat.

Dumas und Stass*) haben die Veränderung untersucht, welche das Aethal beim fortgesetzten gelinden Zusammenschmelzen mit kalkhaltigem Kalihydrat erleidet; sie haben gefunden, dass es sich unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas in eine fette Säure verwandelt, die sich mit dem Alkali verbindet. Diese Säure wurde in wasserhaltigem Zustande zusammengesetzt gefunden aus:

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII, p. 124.

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,97	75,2	75,07	32	75,34
Wasserstoff	12,40	12,7	—	64	12,35
Sauerstoff .	12,63	12,1	—	4	12,31.

Dumas hat sie als eine besondere fette Säure betrachtet und sie Aethalsäure genannt. Vergleicht man das Resultat der Analyse mit dem S. 292 angeführten Analysen der Margarinsäure, so zeigt es sich, dass diese Säure keine andere als Margarinsäure ist, von der sie sich in dem berechneten Resultate nur um 1 Aequivalent Wasserstoff, welches darin zu wenig angenommen wird, unterscheidet. Die Beschreibung, welche Dumas von ihren chemischen Eigenschaften und den Verhältnissen ihrer Salze gegeben hat, stimmen auch vollkommen mit denen der Margarinsäure überein. Der einzige Unterschied, welcher bemerkt werden kann, liegt in ihrem Schmelzpunkte, welcher + 55° anstatt + 60° ist, was jedoch vielleicht von einer fremden Einmischung herrühren kann. Der berechnete geringere Gehalt an Wasserstoff wird auch nicht durch die Verbrennungs-Analyse ihres Kalisalzes gerechtfertigt, weil das Salz 10,9 Proc. Wasserstoff gab, während die Berechnung nach Dumas's Formel nur 10,4 Proc. voraussetzt. Aber es muss bemerkt werden, dass die genaueren Analysen der fetten Säuren, welche im Vorhergehenden beschrieben worden sind, wahrscheinlich Dumas nicht bekannt waren.

Geologie.

Metamorphose der Gebirgsarten.

Bei den neueren geologischen Forschungen hat man viel zu reden angefangen von den Metamorphosen der Gebirgsarten, das heisst den Veränderungen, welche sie mit der Zeit erlitten haben und wodurch sie allmälig aus feinem Zustande in einen anderen umgeschaffen worden sind. Ich habe schon im Jahresb. 1838, S. 386, Keilhau's Ansichten darüber angeführt. Studer*) hat kürzlich ähnliche Ideen aufgestellt, und wiewohl er in den positiven theoretischen Erklärungen nicht so weit geht, wie Keilhau, so hat er sich doch den Ansichten desselben genähert und den Granit als durch die Metamorphose von vorher vorhandenen geschichteten Gebirgsarten entstanden erklärt, wenn auch ein solcher Process noch nicht erklärt werden kann. „Die Chemie, sagt er, hat uns allerdings wichtige Aufklärungen über viele räthselhafte Phänomene in der Geologie verschafft; aber sie befindet sich noch nicht in dem Zustande, dass sie die höheren Probleme dieser Wissenschaft aufzulösen vermag. Die Beobachtungen sind der Theorie weit

*) Ed. new Phil. Journ. XXIX, p. 205.

vorhergegangen. Thatsachen aus diesem Grunde abzuläugnen, wie dieses oft geschehen ist, heisst denen nachahmen, welche Kepler's Gesetze verwarfen, bevor sie Newton aus der Schwerkraft hergeleitet hatte. Für die Chemie ist noch kein Newton gekommen, der, auf geologische Beobachtungen gestützt, die tieferen Ursachen dargelegt hat, welche der Construction des Systems in den Alpen zu Grunde liegen."

Die Geologen, welche sich vorstellen, dass die Chemie in Zukunft alle geologischen Beobachtungen müsse erklären können, vergessen ganz, dass diese Erklärung sich auf etwas mehr als auf Chemie gründen müsse. Wenn der Chemiker diese höheren Probleme, z. B. die Construction der Alpen, zur Erklärung vornehmen soll, so muss er von den Geologen erst die Geschichte der Begebenheiten verlangen, durch welche die beobachteten Gebirgsarten, mit und ohne Ueberreste einer vorangegangenen Organisation, auf einander gelegt worden sind, anfänglich horizontal und hernach, wie so viele, aus dieser Lage gerückt, wobei deutlich zugleich mechanische Kräfte und dadurch bewirkte Bewegungen stattgefunden haben, mit einem Wort die Geschichte der Veränderungen, welche stattgefunden haben, bevor die äussere Rinde der Erde den Zustand annahm, welchen sie, so weit unsere Urkunden reichen, nachher beibehalten hat. Können die Geologen die wahre Geschichte mittheilen, so ist es wahrscheinlich genug, dass die Chemie in dem Zustande, worin diese Wissenschaft sich schon jetzt befindet, völlig genügende Erklärungen über das Meiste würde geben können. Aber wenn die

Geologen dann antworten müssen, dass diese Geschichte niemals aufgezeichnet und dadurch unwiederbringlich verloren sei, so müssen die Chemiker antworten, dass es einfältig sei, mit chemischen Ansichten und Meinungen, gereimten oder ungereimten, den Mangel historischer Urkunden ersetzen zu wollen. Besser ist es, bloss genaue Beobachtungen zu machen und nicht mehr zu erklären, als was sicher und deutlich erklärt werden kann; denn es ist richtiger einzusehen, dass eine Beobachtung nicht genügend erklärt werden kann, als sich Illusionen mit falschen Erklärungen zu machen. Man sagt zwar, Hypothesen seien Brücken zur Wahrheit, aber sie sind noch öfter Fusssteige, die geraden Weges davon abführen.

Mit diesen Bemerkungen ist es nicht meine Meinung, geologische Metamorphosen zu läugnen; ich habe damit nur auf die Nothwendigkeit aufmerksam machen wollen, dass man sie nicht auf etwas ausdehnt, was nach unseren gegenwärtigen Begriffen unreimbar ist, mit dem Vorgeben, dass es in Zukunft einmal reimbar werden kann. Was wir jetzt Sandstein, Alaunschiefer, und Kalkstein nennen, ist ursprünglich nicht das gewesen, was sie jetzt sind. Sie waren einst Niederschläge im Wasser, wovon die eingeschlossenen Ueberreste von organisirten Körpern Zeugniss geben, und ehe sie ein solcher Bodenschlamm wurden, sind sie wahrscheinlich etwas anderes gewesen. Sie sind hernach in zusammenhängende erhärtete Steinmassen übergegangen, und haben also deutlich Metamorphosen erlitten, die aber nicht gegen einen wissenschaftlichen Begriff

streiten. Aber wenn Geologen den Granit ein Product von geschichteten Gebirgsarten sein lassen, welche keinen Feldspath, Quarz oder Glimmer enthalten haben, oder wenn sie den Serpentin aus Gebirgsarten entstehen lassen, die kein Talksilicat als vorwaltenden Bestandtheil enthalten, so erdichten sie Erklärungen, was aus jeder wahren Wissenschaft verbannt sein muss.

Smaragd und Topas führende Granitgänge.

Bekannt sind die Gänge im Gneis oder Granit von einem sehr grobkörnigen Granit, welche Smaragd, Topas und Albit führen und mehr oder weniger Tantalit, Gadolinit, Flussspath, Granat und andere Mineralien enthalten, und in Schweden (bei Fahlun), Finland (bei Kimito, Tammela u. s. w.) und im nördlichen Amerika (bei Haddam in Connecticut) vorkommen; Stufen aus diesen Granitgängen sind im Ansehen einander oft so ähnlich, dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, von welchem Fundort sie herrühren, wenn die Bezeichnung davon verloren gegangen ist. Scheerer*) hat einen ähnlichen Gang in Norwegen im Sätersberge bei Modum entdeckt. Er führt weissen Feldspath, Albit, Quarz, Glimmer, Smaragd, Topas (die beiden letzteren denen von Finbo bei Fahlun ähnlich), Granaten, Flussspath, Turmalin und Arsenikeisen. — Scheerer betrachtet diese Masse jedoch nicht als einen Gang, sondern als eine, mit dem sie umgebenden Gneis gleichzeitige Bildung, aber er bemerkt doch, dass die Masse, wie es in Gängen gewöhnlich ist, ihre bestimmten und geraden Separationslinien von dem Gneis habe, was jedoch wohl schwerlich würde

*) Poggend. Annal. XLIX, p. 533.

der Fall sein können, wenn sie nicht als Gang hinzugekommen wäre.

Zeichen von der Geröllefluth.

Scheerer bemerkt im Uebrigen, dass auf diesem Berge, so wie auch an mehreren Orten der Nachbarschaft sich die von Sefström beobachteten Furchen deutlich zeigen, und glaubt, dass dieser Gang durch dieselbe Naturbegebenheit, welche die Furchen oder Riefen gebildet hat, oben gewaltsam abgerieben worden sei.

Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, bei den Arbeiten an der neuen Canal-Leitung bei Trollhättan die frisch blossgelegte nordöstliche Seite, d. h. die Stossseite, von einem Berg, unmittelbar nachdem sie durch einen starken Regen rein gewaschen worden war, so wie auch grosse, frisch gesprengte Flächen in dem Canalgraben zu sehen. Die hier vorhandenen durchgesprengten Berge sind von einer ganz eigenthümlichen Natur. So weit man nach dem Aussehen urtheilen kann, bestehen sie aus Bestandtheilen des Granits oder Gneises, aber sie sind arm an Glimmer. Feldspath und Quarz sind darin so wenig geschieden, dass sie eine dichte Masse ausmachen, welche schmale Schichtungen bildet, die wirklich so aussehen, als wenn eine geschichtete Gebirgsart bis zum Schmelzen ihrer Theile erhitzt worden wäre, ohne dass jedoch die Masse in Fluss kam. An manchen Orten zeigt es sich, dass die Masse während ihres weichen Zustandes zur Seite gepresst worden ist, wodurch das Lager parallel wellenförmig geworden ist. Die meisten sind jedoch gerade. Der Canal ist ein gutes Stück weit durch das Gebirge selbst ausgesprengt, und die Schichten zeigen sich daselbst bedeutend nach Osten fallend.

Dadurch, dass in dieser Gebirgsart die Mineralien sich nicht von einander abgesondert haben, hat sie einen hohen Grad von Härte und Zähigkeit erlangt, der die Spreng-Arbeit erschwert, theils wegen der Härte beim Bohren, theils wegen der Leichtigkeit, womit sich die Schichtungsspalten trennen, so dass mit schwierigem Bohren sich geringer Erfolg beim Schiessen vereinigt.

Von dieser Beschaffenheit war jene frisch entblösste Seite. Es fehlten ihr gänzlich die Riefen, welche sich frisch und wie neu gemacht auf frisch entblössten Seiten des körnigen Granits oder Gneises gewöhnlich zeigen, aber dagegen war sie hier nicht nur abgerundet und glatt geschliffen, sondern zugleich auch so polirt, dass sie sich mit den Fingerspitzen wie polirter Porphyr anfühlen liess. Da man in der Natur nicht oft Gelegenheit hat, so genau das Schleifungs-Phänomen auf der Stossseite des Gebirges zu studiren, weil sie, der Luft und dem Einfluss der Moosgewächse ausgesetzt, welche allmälig die Politur ganz zerstören, dem Beschauer nur die im Allgemeinen abgerundete Form und ebene Fläche hinreichend deutlich zeigt, so habe ich geglaubt, diese Beobachtung mittheilen zu müssen, vorzüglich weil es wahrscheinlich recht selten der Fall sein mag, dass auf diese Weise grössere Theile des Gebirges von ihrer uralten Bedeckung mit Erde entblösst und rein gewaschen studirt werden können in dem Zustande, worin sie sich in dem Augenblicke befanden, als die Ursache des Schleifungs-Phänomens aufhörte. — Dieser nun entblösste und so interessante Theil des Gebirges stand in dem, im Entstehen begriffenen Canal-

graben ein Stück hervor und wird bald weggesprengt werden.

Durocher*) hat auf einer Reise im nördlichen Schweden, Lappland, Finland, Russland und Polen Beobachtungen über das Schleifungs-Phänomen und über die Riefen an Gebirgen angestellt, wobei er im Allgemeinen die von Sefström angegebene Richtung bestätigt und variirend mit Unterschieden von höchstens 5° gefunden hat. Bei 70° Breite in Finnmarken hat er die Riefen in einer Höhe von 2500 Fuss über der Meeresfläche gefunden.

Boehtlingk**) hat auf einer geologischen Reise in Finland und Lappland bis zum Eismeere seine Aufmerksamkeit ebenfalls auf die Abschleifung der Berge und die Richtung der Riefen gerichtet. Er gibt an, dass er um die nördliche Seeküste, von Norwegen bis zur südlichen Spitze der Halbinsel im weissen Meere, die Stossseite des Gebirges gegen südwest und einige Male auch gegen südost gerichtet gefunden habe, während sie dagegen nach seiner Beobachtung an der Ostseite von Finland im Allgemeinen gegen nordost gerichtet ist, und er zieht daraus den Schluss, dass diese Abschleifung und diese Furchen entstanden seien *durch den Ausfluss des Meeres, als Skandinavien und Finland, als früherer Meeresgrund, sich erhoben und festes Land wurden.* Diese Hypothese hält jedoch keine Prüfung aus. Sie würde eine augenblickliche Erhebung vorausse-

*) Annal. de Ch. et de Phys. XLV, p. 103.

**) Bullet. scientifique, publié par l'ac. Imp. des Sc. de St. Petersburg. V, p. 270 und VII, p. 108 und 207.

tzen, die Stossseite müsste überall vom Meere abgewendet sein, wo Stossseiten und Riefen vorkommen, weil die Gerölleflnth, welche auf diese Weise entstehen würde, in der Richtung gegen die Senkung, welche noch Meer blieb, gehen müsste. Aber wir haben keinen Umstand, welcher eine plötzliche Erhebung beweist, sondern nur Beweise für eine so langsam fortschreitende Erhebung, dass durch sie keine gewaltsame Wirkungen hervorgebracht werden können. Dagegen sind auf der Ostseite der skandinavischen Küste die Stossseiten allgemein schief gegen die Ostseite gerichtet, d. h. nordöstlich mit verschiedenen Veränderungen zu mehr oder weniger nördlich, und sie weisen dadurch aus, dass hier die Richtung von der Meeresseite gegen die Landhöhe gegangen ist. Im Allgemeinen dürfte über die Ursache dieses Phänomens gesagt werden können, dass es, wie Sefström darzulegen gesucht hat, in einer heftigen Bewegung des mit grösseren und kleineren Steinen, Grus und Sand vermischten Wassers bestanden habe, aber über die Ursache der allgemeinen Richtung dieser Fluth werden erst dann Vermuthungen versucht werden können, wenn die Beobachtungen über das Schleifungs-Phänomen und über die Riefen über grössere Theile des Erdballs, sowohl der nördlichen als auch der südlichen Hälfte, ausgedehnt worden sind. — Inzwischen haben mehrere Geologen auch versucht, dieses Phänomen von einer Wirkung von Gletschern herzuleiten, welche jetzt verschwunden seien, und vielleicht in Epochen entstanden gewesen wären, in welchen die Sonne so grosse Flecke gehabt hätte, dass die Sommer

nicht hingereicht hätten, die während der Winter sich vermehrende Eisdecke aufzuthauen. Aber man kann aus ihren Angaben nicht vermuthen, dass sie Begriffe von Stoss- und Leeseiten der gerieften und geschliffenen Gebirge gehabt haben*).

Erdbeben und Vulkane.

In der Frage über die Ursache der vulkanischen Phänomene herrschen bekanntlich zwei Hypothesen. Die eine, von Humphry Davy dargelegt aber hernach in Folge einer genaueren Betrachtung der Vulkan-Phänomene in der Natur zurückgenommen, nimmt Massen von metallischen Radicalen der Alkalien und Erden (d. h. von Kieselkalium, Kieselnatrium, Kieselaluminium u. s. w.) an, die von dem von Aussen eindringenden Wasser berührt werden, auf dessen Kosten sie sich entzünden und sich in geschmolzene kieselsaure Verbindungen verwandeln; die andere leitet sie ab von dem Zutritt des Wassers zu Theilen im Innern der Erde, wo die Temperatur noch nicht so hoch ist, dass die Masse sich in glühendem Fluss befindet. Da der geistreiche Schöpfer der ersten Hypothese dieselbe gerade während seiner Forschungen über die Vulkane Italiens aufgab, so sollte man kaum vermuthen, dass sie von anderen vertheidigt worden wäre, was aber doch der Fall gewesen ist. Bischof**) hat diese beiden Hypothesen einer Prüfung unterworfen und hat überzeugend dargelegt, dass die Lava aus Vulkanen nicht durch die Oxydation von Kiesel-

*) Renoir. Ed. new Phil. Journ. XXIX, p. 280. Studer das. p. 274. Aggazis hat durch das Vorhandensein von Schleifungen und Riefen in Schottland zu beweisen gesucht, dass es hier ehemals Gletscher gegeben habe.

**) Ed. new Phil. Journ. XXX, p. 14.

-metallen auf Kosten der Luft hervorgebracht worden sein kann, weil sich unter der Erdrinde nicht so grosse, mit Luft gefüllte Höhlungen befinden können, dass sie den Sauerstoff, ungefähr 42 Proc. vom Gewicht der Lava, enthalten kann, der zur Hervorbringung eines mächtigeren Lavastroms erforderlich sein würde. Er kann auch nicht durch Zersetzung des Wassers hervorgebracht worden sein, weil die Erfahrung zeigt, dass bei Vulkan-Ausbrüchen keine bemerkenswerthe Menge von brennbaren Gasarten entwickelt wird, und auch nicht auf Kosten von Luft und Wasser gemeinschaftlich, unter Bildung von Ammoniak, weil nur Spuren von Ammoniak und Ammoniaksalzen sich unter diesen Umständen zeigen.

Toplis *) hat verschiedene Betrachtungen über die Wirkung mitgetheilt, welche bei Erdbeben und Vulkan-Ausbrüchen von dem Druck unterirdischer Wassermassen ausgeübt wird, und hat diese Betrachtungen mit gesammelten Angaben von Fällen begleitet, wo grosse Wassermassen dabei hervorgebrochen sind.

Bei Erdbeben, mit oder ohne bekannte Vulkan-Ausbrüche, geschieht es oft, dass das Meer abwechselnd vom Strande sich zurückzieht und wiederkommt und dann weit über denselben das feste Land überschwemmt, so dass dadurch nicht selten eben so grosse Verwüstungen angerichtet werden, wie durch die Erdstösse selbst. Die Beobachtungen, welche über den Umfang der Bewegung des Meeres bei dem Erdbeben gemacht worden sind, welches am 7. Nov.

*) Ed. new Phil. Journ. XXX, p. 84.

1837 *) Valdivia in Chili zerstörte, scheinen dargelegt zu haben, dass dieses Phänomen von einer ungeheuren Welle herrührt, die mehrere Male hin und her schwankt, bis ihr Gleichgewicht wieder hergestellt ist, ungefähr so, als wenn man ein grösseres Gefäss mit Wasser auf einer Seite rasch erhebt, die Wassermasse in einer Welle gegen den anderen Rand geworfen wird und von da zurückkehrt gegen die entgegengesetzte Seite, was abnehmend fortdauert, bis die Schwerkraft das Wasser wieder in Ruhe gebracht hat. Wenn dieses Wassergefäss das Meer vorstellt, so werden die hervorgebrachten Wellen, wenn gerade nicht so hoch, was von der Grösse der Niveau-Veränderung des Meeresbodens abhängt, doch sehr breit, die dann ihre Bewegung auf weit entfernte Theile des Erdballs fortsetzen können. Bei dem hier angeführten Erdbeben am 8 Nov. 1837 geschah es, dass auf den Vavao-Inseln, 21 Grade nördlich und 100 Grade westlich von Valdivia, diese Erdbebenwellen 36 Stunden lang fortfuhren alle 7 Minuten wiederzukommen.

Fumaroli. In der Solfatara und an dem Ufer des in der Nähe gelegenen See's Agnano kommen hier und da Ausströmungen von Gas vor, welche die Italiener Fumaroli nennen. Am Agnano-See hat man Grotten ausgegraben, in welchen diese Fumaroli als eine Art Dampfbad angewendet werden. Das ausströmende Gas ist durchsichtig und folglich auch unsichtbar; aber wenn man es mit glimmendem Zunder oder mit einer angezündeten Cigarre berührt, so verwandelt es sich in wenigen

*) Poggend. Annal. 1840. Ergänz. Bd. I, p. 527.

Augenblicken in einen Rauch oder in eine wolkenförmige Masse, welche längst bekannte Erscheinung die italienische Benennung Fumarolo (von Fumus, Rauch) veranlasst zu haben scheint. Piria*) hat die Natur dieses Phänomens durch einen recht schönen Versuch aufgeklärt. Wenn man ein künstlich gemachtes Gemenge von feuchter atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas aus einer, einige Linien weiten Oeffnung ausströmen lässt und ein Stück glimmenden Zunder dagegen hält, so bildet das Gas augenblicklich einen Rauch an dem Zunder, und bald ist die ganze ausströmende Masse in Rauch verwandelt, der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet und wird durch den Geruch nach schwefliger Säure ersetzt. Das Product der Einwirkung des glimmenden Zunders ist Bildung von Wasser, schwefliger Säure und gefälltem Schwefel, die sich von dem glimmenden Punkt aus durch das ganze Gasgemisch verbreitet, wobei theils gefällter Schwefel und theils Wasserdämpfe, gesättigt mit schwefliger Säure, das Gemisch rauchig machen.

Als Piria dieselbe Wirkung mit einem stark glühenden Glasstabe hervorzubringen versuchte, entstand keine solche Veränderung des Gases. Dagegen wurde sie durch glühende Kohle, Eisen, Eisenerz, Titaneisen, Schwefelkies und Lava im Glühungszustande hervorgebracht. Glühendes Kupfer, Zink und Antimon waren ohne Wirkung. Piria schliesst daraus, dass die Temperatur dabei nicht das alleinige Wirksame, sondern dass auch

*) Poggend. Ann. 1840, Ergänz. B. I, p. 513.

gleichzeitig ein katalytischer Einfluss des erhitzten Körpers dabei erforderlich sei. Er hält es für wahrscheinlich, dass der Schwefel, welcher in dem Krater der Solfatara und in der lockeren Erde der Umgegend in so reichlicher Menge abgesetzt gefunden wird, durch eine ähnliche katalytische Operation aus Schwefelwasserstoff abgeschieden sein möchte, die schon vor dem Heraustreten des Gases stattgefunden und einen grossen Theil von dessen Schwefelwasserstoff-Gehalt zerstört habe.

Keuperformation

v. Bibra*) hat eine verdienstvolle Arbeit ausgeführt, bestehend aus chemischen Analysen der Gebirgsarten, welche die fränkische Keuperformation ausmachen, so wie der Gebirgsarten, auf welchen sie ruht und von welchen sie bedeckt wird. Von dem sogenannten oberen Keupersandstein sind Proben von 5 Orten untersucht worden. Er ist, nach seinem ungleichen Gehalt an Eisen, grauweiss oder roth und besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, in variirenden Verhältnissen vermischt mit Thon, Eisenoxyd, Kalkerde und Talkerde. Von dem unteren Sandstein sind Proben von 3 Orten analysirt worden. Er ist reicher an Thon, welcher hier 10 Proc. übersteigt. In Betreff der übrigen Einzelheiten muss ich auf seine Arbeit verweisen.

Im Allgemeinen dürften die Chemiker, welche sich mit Analysen von Gebirgsarten beschäftigen wollen, daran zu erinnern sein, dass ihre Elementar-Analyse, ungeachtet sie gewiss nicht ohne Werth ist, doch denjenigen halb mechanischen halb

*) Journ. für pract. Chemie, XIX, p. 21 und 80.

chemischen Operationen, durch welche ausgemittelt werden kann, aus welchen Mineralien die Gebirgsart gemengt ist, weit untergeordnet ist. Denn die Kenntniss dieser ist es, was der äusserste Zweck einer solchen Untersuchung ausmacht. Die Analyse von Gebirgsarten muss also nach ganz anderen Principien gemacht werden, als die Analyse ungemengter Mineralien.

Marlekor.

Ehrenberg *) hat einige mikroskopische Forschungen über die sonderbaren regelmässigen Steinbildungen aus kalkhaltigem Thon, welche wir in Schweden Marlekor nennen, angestellt. Die Veranlassung dazu gab eine Sammlung derselben von Tunaberg in Södermanland, wo sie häufig in bewunderungswürdig regelmässigen und versteinerungsähnlichen Formen gefunden werden. Bekanntlich haben diese Mergelgebilde aus der Nachbarschaft des Imatras-Falles in Finland, wo sie Imatras-Stenar genannt werden, veranlasst, sie als versteinerte Weichthiere zu betrachten. Ehrenberg zeigt, dass sie nicht als Petrefacte angesehen werden können, und theilt einige Betrachtungen mit über die Naturkräfte, von denen ihre halbregelmässige gerundete Form bestimmt wird, in welcher Beziehung ich auf seine Abhandlung verweise.

Petrificirte Bäume auf der Wurzel.

Bei den Arbeiten für die Eisenbahn von Bolton nach Manchester hat man Stücke von 5 fossilen Baumstämmen auf ihrer Wurzel stehend gefunden **), welche ihre Zweige in einen Mergelthon ausgeschickt hatten, der mit einem dünnen

*) Verh. der preuss. Akad. d. Wissens. 1840. p. 136.

**) L. and E. Phil. Mag. X.

Lager von Steinkohlen bedeckt war. Der grösste Stamm hatte nach unten 15½ Fuss im Umkreise, er war 11 Fuss hoch und hatte hier 7½ Fuss im Umkreise. Man hat sie auf jener Stelle gelassen und hat sie überbaut, so dass sie als Andenken an eine vorübergegangene Zeit und eine andere Ordnung der Dinge auf der Erde aufbewahrt werden können. Diese Bäume bestehen, wie alle früher gefundenen aus der Steinkohlen-Formation, nur aus der in Kohle verwandelten Rinde, im Innern sind sie mit derselben Schiefermasse ausgefüllt, welche sie aussen umgibt. Neben ihnen fanden sich in Thonnieren fossile Zapfen von Lepidostrobus variabilis.

Hawkschaw hat, auf Veranlassung dieses Funds, auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass so grosse Bäume schwerlich hohle Rohre gewesen sein können; ihre Art weist aus, dass sie in einem wärmeren Klima, als England jetzt hat, gewachsen seien, und in einem solchen ist es gewöhnlich der Fall, dass ein durch Sturm abgebrochener und getödteter Baum im Innern sehr schnell durch trockne Fäulniss (dry rot) zerstört wird, während die Rinde sehr lange unverändert stehen bleiben kann. Es ist dann leicht begreiflich, wie die Rinde dieser abgebrochenen Baumstämme hat stehen bleiben und ihr Inneres nach der Vermoderung des Holzes mit derselben Masse erfüllt werden konnte, womit sie aussen umgeben ist, was also auf die ganze Klasse von ähnlichen fossilen Hölzern, welche Calamite genannt worden sind, anwendbar wäre.

Tiefe des Meeres.

Du-Petit-Thouars*) hat auf einer länge-

*) Comptes Rendus, XI, p. 298.

ren Seereise mit der Fregatte Venus einige Fälle von vollkommener Windstille benutzt, um an Stellen des Meeres, welche als sehr tief angesehen wurden, die Tiefe desselben zu bestimmen. An einer Stelle, 185 Seemeilen westlich und 8 Seemeilen südlich vom Cap Horn, und im Allgemeinen 140 Meilen von der nächsten Küste, wurde bei 4000 Meter (etwas mehr, als 1/6 schwedische Meile) noch nicht der Grund erreicht, und 230 Seemeilen, südlich von den Bunkerinseln in der Südsee war noch nicht bei 3790 Meter Grund zu finden. Die Messung geschah mit dem Senkblei, und die damit erreichte Tiefe wurde nach der Länge der angewandten Leine und nach der Neigung ihres oberen sichtbaren Theils, welche von der Meeresströmung herrührte, mit der Annahme berechnet, dass die Leine in dieser Richtung gerade ausgespannt gewesen sei.

Warme Quellen.

E. Osann*) hat alle Angaben über die Temperatur der warmen Quellen aller Welttheile gesammelt. Dieses interessante Verzeichniss umfasst mehr als 400 warme Quellen. Von diesen sind nur 7 entweder kochend heiss oder ungefähr 1 Grad darunter. Die grösste Anzahl erhält sich zwischen + 25° und 50° C.

C. G. Gmelin hat die Zusammensetzung des Wassers aus den schon im Alterthum bekannten heissen Quellen bei Ammaus (Hammam Thaberiak) am galileischen Meere untersucht. Die Temperatur war nicht genau bestimmt, aber sie liegt zwi-

*) Physicalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europa's. Daraus in Poggend. Ann. 1840, Ergänz. Bd. I, p. 475.

schen + 60° und + 70°. Specif. Gewicht = 1,022375. Dieses Wasser enthielt in 100 Gewichtstheilen:

Chlornatrium	1,70167
Chlorkalium	0,04304
Chlorcalcium	0,81876
Chlormagnesium	0,22558
Schwefelsaure Kalkerde	0,12133
	2,91338

Es hat also viele Aehnlichkeit mit dem Wasser des todten Meeres und mit den Salzwassern der asiatischen Landseen (Jahresb. 1841, S. 597). Ibrahim Pascha hatte es durch eine Steinrinne in ein Badehaus leiten lassen.

